



Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques

Christian Davesnne

► To cite this version:

Christian Davesnne. Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen Basse Normandie, 2014. Français. NNT: . tel-01142121

HAL Id: tel-01142121

<https://hal.science/tel-01142121>

Submitted on 14 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Caen Basse-Normandie

Ecole doctorale *SIMEM*

Thèse de doctorat

présentée et soutenue le : 16/12/2014

par

Christian DAVESNNE

pour obtenir le

Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie

Spécialité : *Milieux Denses, Matériaux et Composants*

<p>Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques</p>

Directeur de thèse : *Xavier Portier*

Membres du Jury :

M. Laurent BINET, Maître de conférences (HDR), ENSCP, Paris (**rapporteur**)

M. Aziz DINIA, Professeur des Universités, IPCMS, Strasbourg (**rapporteur**)

M. Jacques PERRIERE, Directeur de Recherche CNRS, INSP, Paris

M. Fabrice GOUBILLEAU, Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen

M. Christophe LABBE, Maître de Conférences (HDR), UCBN, CIMAP, Caen

M. Xavier PORTIER, Professeur des Universités, ENSICAEN, CIMAP, Caen (**directeur de thèse**)

Université de Caen Basse-Normandie

Ecole doctorale *SIMEM*

Thèse de doctorat

présentée et soutenue le : 16/12/2014

par

Christian DAVESNNE

pour obtenir le

Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie

Spécialité : *Milieux Denses, Matériaux et Composants*

<p>Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques</p>

Directeur de thèse : *Xavier Portier*

Membres du Jury :

M. Laurent BINET, Maître de conférences (HDR), ENSCP, Paris (**rapporteur**)

M. Aziz DINIA, Professeur des Universités, IPCMS, Strasbourg (**rapporteur**)

M. Jacques PERRIERE, Directeur de Recherche CNRS, INSP, Paris

M. Fabrice GOUBILLEAU, Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen

M. Christophe LABBE, Maître de Conférences (HDR), UCBN, CIMAP, Caen

M. Xavier PORTIER, Professeur des Universités, ENSICAEN, CIMAP, Caen (**directeur de thèse**)

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	3
1 État de l'art	7
1.1 L'oxyde de zinc	8
1.1.1 Généralités	8
1.1.2 Propriétés structurales	9
1.1.3 Structure électronique	11
1.1.4 Propriétés optiques	15
1.1.5 Propriétés électriques	16
1.2 Matrice de ZnO dopé aux terres rares	18
1.2.1 Matrice de ZnO dopé à l'euporium	19
1.2.1.1 L'ion euporium	19
1.2.1.2 Propriétés structurales	22
1.2.1.3 Propriétés optiques	26
1.2.1.4 Propriétés électriques	33
1.2.2 Matrice de ZnO codopé à l'euporium et au terbium	33
1.2.2.1 L'ion terbium	33
1.2.2.2 Mécanisme de transfert d'énergie entre les deux dopants	34
1.3 Matrice de ZnO dopé au cobalt	37
1.3.1 L'ion cobalt	37
1.3.2 Propriétés structurales	39
1.3.3 Propriétés optiques	39
1.3.4 Propriétés électriques	40
1.4 Applications optoélectroniques du ZnO dopé	41
1.4.1 Cellules photovoltaïques	41
1.4.2 Dispositifs électroluminescents	42
1.5 Conclusion de l'état de l'art et objectif de ce travail	43
Bibliographie	44

2	Techniques d'élaboration et de caractérisations des films	55
2.1	Méthode d'élaboration des films minces et traitements thermiques	55
2.1.1	Introduction	55
2.1.2	Principe physique de la pulvérisation magnétron radiofréquence	56
2.1.2.1	Mécanismes réduisant le rendement de pulvérisation	57
2.1.2.2	Pulvérisation de l'atome cible	58
2.1.3	Élaboration de films minces de ZnO dopé	59
2.1.4	Traitements thermiques <i>ex situ</i>	61
2.2	Techniques de caractérisation des films minces	62
2.2.1	Analyse de la composition chimique	62
2.2.1.1	Analyse spectroscopique en énergie des rayons X (EDX)	63
2.2.1.2	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	64
2.2.1.3	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	66
2.2.2	Caractérisations structurales	67
2.2.2.1	Diffraction des rayons X	67
2.2.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	69
2.2.2.3	Microscopie à force atomique (AFM)	72
2.2.3	Propriétés optiques	74
2.2.3.1	Ellipsométrie spectroscopique	74
2.2.3.2	Photoluminescence d'émission (PL) et d'excitation (PLE)	78
2.2.4	Propriétés électriques	83
	Bibliographie	85
3	Étude du taux de dopage et des propriétés intrinsèques des films de ZnO dopé à l'euporium	87
3.1	Modification du taux de dopage par la variation de la densité de puissance	87
3.1.1	Cinétique de dépôt en fonction de la densité de puissance	88
3.1.2	Paramètres de dépôt	89
3.1.3	Taux de dopage en euporium	90
3.1.4	Propriétés optiques intrinsèques	91
3.1.5	Propriétés structurales	94
3.1.5.1	Diffraction des rayons X	94
3.1.5.2	Microscopie Électronique en Transmission	99
3.1.5.3	Microscopie à Force Atomique (AFM)	103
3.1.6	Conclusion	105

3.2	Modification du taux de dopage par la variation de la température du substrat durant le dépôt	105
3.2.1	Paramètres de dépôt	106
3.2.2	Cinétique de dépôt	106
3.2.3	Analyses chimiques par RBS	107
3.2.4	Propriétés optiques intrinsèques	109
3.2.5	Propriétés structurales	111
3.2.5.1	Diffraction des rayons X	111
3.2.5.2	Microscopie électronique en transmission	112
3.2.6	Conclusion	112
3.3	Modification du taux de dopage par la variation de la distance inter-électrodes . .	113
3.3.1	Paramètres de dépôt	113
3.3.2	Cinétique de dépôt	114
3.3.3	Répartition des éléments chimiques au sein des films de ZnO:Eu	115
3.3.4	Propriétés optiques intrinsèques	118
3.3.5	Propriétés structurales des films de ZnO:Eu	121
3.3.5.1	Diffraction des rayons X	121
3.3.5.2	Microscopie électronique en transmission	123
3.3.6	Conclusion	125
3.4	Conclusion du chapitre	125
	Bibliographie	126
4	Propriétés physiques des films de ZnO:Eu et effet des traitements thermiques <i>ex situ</i>	129
4.1	Propriétés des films de ZnO:Eu sans traitement thermique <i>ex situ</i>	129
4.1.1	Propriétés de luminescence	129
4.1.1.1	Spectres de photoluminescence	130
4.1.1.2	Calcul des paramètres de Judd-Ofelt	131
4.1.1.3	Spectres de photoluminescence d'excitation	135
4.1.2	Propriétés électriques	138
4.1.3	Conclusion sur les propriétés des films non recuits	139
4.2	Effet des traitements thermiques <i>ex situ</i> sur les films de ZnO:Eu	140
4.2.1	Analyses chimiques et répartition du dopant	140
4.2.1.1	Analyses RBS	140
4.2.1.2	Analyses XPS	140

4.2.1.3	Conclusion	146
4.2.2	Propriétés structurales des films de ZnO:Eu recuits	147
4.2.2.1	Diffraction des rayons X	147
4.2.2.2	Microscopie électronique en transmission	150
4.2.2.3	Conclusion	151
4.2.3	Propriétés optiques des films de ZnO:Eu recuits	152
4.2.3.1	Propriétés optiques intrinsèques	152
4.2.3.2	Propriétés de photoluminescence	153
4.2.3.3	Conclusion sur les propriétés optiques des films de ZnO:Eu recuits	159
4.2.4	Propriétés électriques des films de ZnO:Eu recuits	160
4.2.5	Conclusion sur les propriétés des films recuits	161
	Bibliographie	162
5	Etude des films de ZnO codopé en europium et terbium	165
5.1	Paramètres de dépôt et de traitements thermiques <i>ex situ</i>	165
5.2	Analyses chimiques des films de ZnO:Eu,Tb	166
5.2.1	Analyses RBS	166
5.2.2	Analyses XPS	168
5.2.3	Conclusion	174
5.3	Analyses structurales des films de ZnO:Eu,Tb	174
5.3.1	Diffraction des rayons X	174
5.3.2	Microscopie électronique en transmission	178
5.3.3	Conclusion	180
5.4	Propriétés de luminescence des films de ZnO:Eu,Tb	181
5.4.1	Spectres de photoluminescence	181
5.4.2	Spectres de PLE	184
5.4.3	Mécanismes de transfert d'énergie	187
5.4.4	Conclusion	188
5.5	Propriétés électriques des films de ZnO:Eu,Tb	188
5.6	Conclusion	189
	Bibliographie	189
6	Étude des films de ZnO dopé au cobalt	191
6.1	Paramètres de dépôt	191
6.2	Analyses chimiques par RBS des films de ZnO:Co	192

6.3	Analyses structurales des films de ZnO:Co	193
6.3.1	Diffraction des rayons X	193
6.3.2	Microscopie électronique en transmission	194
6.3.3	Conclusion	196
6.4	Propriétés optiques des films de ZnO:Co	197
6.4.1	Propriétés optiques intrinsèques	197
6.4.2	Propriétés de luminescence des films de ZnO:Co	199
6.4.2.1	Spectres de photoluminescence à $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$	199
6.4.2.2	Spectres de PLE à 660 nm	200
6.4.3	Conclusion sur les propriétés optiques	201
6.5	Propriétés électriques des films de ZnO:Co	202
6.6	Conclusion	203
	Bibliographie	203
	Conclusion générale et perspectives	205
	Liste de figures	209
	Liste des tables	219
	Production scientifique	221

Remerciements

Le présent travail de thèse a été effectué au laboratoire CIMAP à Caen, dans le groupe de recherche NIMPH. Je remercie vivement M. Serge Bouffard Directeur du laboratoire ainsi que Fabrice Gourbilleau responsable du groupe, pour m'avoir accueilli parmi eux. Je tiens à remercier vivement Laurent Binet et Aziz Dinia pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je suis également sensible à la présence de Jacques Perrière, Christophe Labbé et de Fabrice Gourbilleau au sein du jury de soutenance. Je remercie tout particulièrement Xavier Portier, Professeur à l'ENSICAEN de m'avoir permis d'exercer ce fabuleux métier de chercheur. Ces trois ans ont été très formateur. J'ai pu me familiariser aux techniques d'élaboration et de caractérisation des films minces avec l'aimable concours de Cédric Frilay pour m'avoir appris à prendre en main le bâti de pulvérisation, de Stéphane Renouf qui fut toujours présent pour me dépanner et pour avoir conçu le système de mesure $I(V)$, de Philippe Marie pour m'avoir formé à l'ellipsométrie spectroscopique et à la simulation des résultats, de Julien Cardin dont les conseils avisés et précis me furent utiles pour interpréter les mesures de photoluminescence, de Sophie Boudin du laboratoire CRISMAT à Caen m'ayant permis d'utiliser l'appareil de mesure de photoluminescence d'émission et d'excitation. Je remercie Michaël Boisserie pour sa bonne humeur et pour la réalisation de mesures de diffraction et de réflectivité des rayons X, FTIR et RAMAN. J'adresse ma profonde reconnaissance à Franck Lemarié pour sa gentillesse et sa bienveillance à mon égard et pour m'avoir appris à utiliser le MEB et le spectromètre EDX. Une pensée pour Jacques Perrière de l'Institut des NanoSciences de Paris pour ses mesures et simulations RBS et un grand merci à Christine Labrugère de la plateforme d'analyses des matériaux (PLACAMAT) pour ses données XPS qui me furent précieuses. Je remercie Marie Pierre Chauvat et Sylvain Foubert, pour leur aide dans la manipulation de l'AFM. Aussi, je remercie Patrick Voivenel (CIMAP), Cédric Fur et Laurence Mechin du laboratoire GREYC à Caen, pour m'avoir éclairé dans le domaine de la conductivité électrique des films minces et des mesures de conductivité électrique. Un grand merci à Ahmed Ziani pour ses conseils sur bien des domaines et en espérant que sa route ne soit pas trop semée d'embûches. Je pense aussi aux doctorants et stagiaires avec lesquels j'ai partagé ces trois années. Ces moments passés avec vous ont été délicieux. Je vous souhaite une très bonne continuation dans votre cursus. Enfin, je remercie tout le personnel administratif du laboratoire CIMAP pour leur aide en matière de formalités non scientifiques etc. . .

Introduction

Depuis toujours, l'Homme a eu besoin de produire de la lumière. La première forme prise par les luminaires fut le feu. En effet, bien avant que nous utilisions l'électricité, l'homme utilisa le feu qu'il commença à domestiquer il y a de cela 790 000 ans. Avec le temps, ce feu fût de mieux en mieux maîtrisé. Durant l'antiquité, les grecs utilisèrent des lampes à huiles végétales. Plus tard, au Moyen-Age, on vit apparaître la bougie qui fût concurrence avec la chandelle. Jusqu'au XIX^{ème} siècle, le feu resta le seul moyen de s'éclairer avec pour combustible de l'huile ou du gaz naturels. Avec l'invention de la première ampoule à arc électrique par Humphry Davy en 1813, l'éclairage a connu un grand pas dans son évolution. Cependant, il existait un grand nombre de contraintes technologiques qui freinaient son développement. Mais avec l'arrivée de l'ampoule incandescente par Edison (1879), l'éclairage électrique connut un essor conséquent. Cette ampoule à incandescence au cours du temps fut améliorée mais elle possédait un défaut qu'aujourd'hui il n'est plus possible de négliger. Le rendement lumineux est bien trop faible (5 %).

Actuellement, les contraintes énergétiques ont imposé leur abandon au profit de lampes dites «à décharges» (lampes fluocompactes) jusqu'à l'apparition des lampes à diodes électroluminescentes. Pourtant, à chaque type de luminaire est associé avantages et inconvénients. La lampe à incandescence fût une source très répandue. Malheureusement, elle fût peu efficace en termes de rendement. De surcroît, elle avait une faible durée de vie (1000h). Pour remplacer ce type d'éclairage, d'autres technologies sont apparues telles que les lampes fluocompactes, halogènes etc. . . Le principal inconvénient de ces lampes vient du fait qu'elles contiennent des polluants tels que le mercure. Les orientations actuelles se focalisent sur les Diodes Electroluminescentes (DEL).

Les DEL ont en effet beaucoup d'avantages (consommation faible d'électricité, longue durée de vie : quelques dizaines de milliers d'heures). Cependant, les DEL ont aussi des défauts (coûts relativement élevés, risque de dégradation de la rétine à cause d'émission UV etc. . .). Ces diodes sont à l'heure actuelle essentiellement à base de semi-conducteurs de type III-V tels que le nitrure de gallium (GaN) (lumière bleue), le GaAlAs (lumière rouge), le GaInAlAs (émission infrarouge) etc. . . Malheureusement, ces diodes sont aussi composées d'éléments polluants tels que l'arsenic. Pour cela, les recherches actuelles sont basées sur de nouvelles générations de DEL composées de matériaux non nocifs pour l'homme et pour l'environnement.

Dans le sujet de thèse proposé, il est question d'oxydes transparents conducteurs, les TCO. Les TCO sont des matériaux transparents dans le domaine du visible. Ils possèdent également

des résistivités relativement faibles ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui les rend intéressants pour des applications optoélectroniques et plus particulièrement pour l'électroluminescence. Par ailleurs, ces TCO peuvent être dopés par divers éléments pour améliorer la conductivité du TCO (Al, Co, Mg...) ou pour permettre la luminescence de luminophores tels que les terres rares. L'excitation optique ou électronique de ces dopants luminophores rend possible l'émission de lumière correspondant aux transitions spécifiques des terres rares.

Parmi les TCO connus, l'oxyde de zinc fait partie des TCO dont l'essor technologique est de plus en plus important. En effet, le zinc est assez intéressant car il est présent sur la croûte terrestre à hauteur de 27 ppm (24^{ème} élément) ce qui le rend relativement abondant. Le ZnO est un composé relativement inoffensif pour l'environnement et pour l'homme. Ce matériau a des caractéristiques de semiconducteur (gap énergétique direct de 3,37 eV). Cet oxyde a la vocation de remplacer les TCO polluants tels que l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) pour les contacts électriques d'appareils électroniques etc. . . En utilisant le ZnO dopé en luminophores, il est possible de remplacer les DEL actuelles.

L'objectif de ce sujet de thèse est de contribuer au développement des DEL blanches à base de ZnO dopé avec différentes terres rares comme par exemple l'euporium. Cette terre rare est utilisée principalement pour son émission rouge-orangé située à 615 nm. Pour réaliser une émission dans la gamme du vert, il est d'usage d'utiliser le terbium dont son émission principale est située vers 545 nm. La contribution de ces deux dopants dans la matrice de ZnO permettrait donc d'envisager une DEL blanche monolithique.

Le ZnO dopé en terres rares se présente sous la forme de films minces (1 micron maximum). Pour réaliser ces films de ZnO dopé, nous utilisons la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence. Cette méthode est simple d'utilisation et largement exploitée en milieu industriel. Dans ce manuscrit, il y sera présenté les résultats de cette étude avec le plan suivant.

Dans le chapitre 1, il sera présenté un état de l'art sur les TCO mais plus particulièrement sur le ZnO sous ses divers aspects : structural, optique, électrique etc. . . De plus, il y sera mentionné les deux terres rares employées durant cette thèse : l'euporium et le terbium. Enfin, le cadre théorique du champ cristallin appliqué au cobalt sera aussi évoqué.

Le chapitre 2 exposera les techniques expérimentales utilisées pour élaborer et caractériser nos films minces de ZnO dopé.

Le chapitre 3 portera sur l'étude des films de ZnO dopé à l'euporium. Nous y analyserons l'influence des paramètres de dépôt sur le taux de dopage.

Le chapitre 4 présentera les propriétés physiques (optiques et électriques) des films de ZnO:Eu ainsi qu'une étude menée sur l'influence de traitements thermiques *ex situ* sur ces

mêmes propriétés. Concernant les propriétés de luminescence, nous utiliserons uniquement une source lumineuse pour l'excitation.

Le chapitre 5 est dédié à la faisabilité d'un codopage europium/terbium du ZnO en vue d'obtenir une lumière blanche. Des conditions extrêmes de traitements thermiques seront explorées.

Enfin, le chapitre 6 est consacré à l'étude de films de ZnO dopé en cobalt pour l'obtention d'une luminescence rouge. Le cobalt est envisagé comme une alternative à l'euporium.

Le document se termine par une conclusion générale sur les travaux réalisés. Nous présenterons également quelques perspectives sur l'exploitation du ZnO dopé terres rares et métaux de transitions.

État de l'art

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont connus depuis le début du XX^{ème} siècle. En effet, le premier TCO mis à jour fut le l'oxyde de cadmium (CdO) par Bädcker en 1907 [1]. Le CdO possédait une résistivité mesurée de $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. L'ordre de grandeur de cette résistivité est à comparer avec celui des métaux qui, dans l'exemple du cuivre, est de $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Il est évident que le rapport des résistivités entre ces deux matériaux est conséquent (environ 10^3). Pourtant, cela est suffisant pour permettre son utilisation dans des composants optoélectroniques en omettant tous ses aspects nocifs ou toxiques. D'ailleurs, il est à noter que l'oxyde de cadmium est toxique pour la santé et pour l'environnement. Une étude toxicologique a montré qu'en présence de CdO sous forme de nanoparticules, le système respiratoire présente des inflammations pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus pulmonaires [2].

De plus, c'est à partir des années 1940 que le nombre de TCO découverts augmenta significativement. Par exemple, nous pouvons mentionner l'oxyde d'étain (Sn_2O_3) que l'on peut doper soit avec du chlore [3] soit avec de l'antimoine [4] ou encore avec du fluor [5]. D'autre part, il existe un autre TCO, assez répandu dans l'industrie optoélectronique actuelle : l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) [6]. L'ITO est utilisé, entre autres, comme électrodes pour des dispositifs optoélectroniques tels que des écrans de téléphones portables ou de télévisions. Cependant, l'ITO possède des inconvénients non négligeables tels que son prix élevé par rapport à d'autres TCO, sa toxicité etc. . .

Toutefois, il existe un TCO prometteur qui possède la particularité d'être à la fois relativement inoffensif pour l'environnement (sauf pour le monde aquatique [7]), bon conducteur et peu onéreux. Ce TCO est l'oxyde de zinc (ZnO). L'attention portée sur le ZnO est grandissante. Comme le montre la Figure 1.1, le nombre d'articles publiés sur ce matériau est sans cesse en augmentation d'autant que les domaines d'utilisations sont très variés. Nous pouvons mentionner en exemple l'utilisation du ZnO comme contacts dans les cellules photovoltaïques, couches protectrices contre les rayonnements ultraviolets, parafoudre etc. . .

Le ZnO est souvent dopé avec de l'aluminium pour le rendre plus conducteur et cela permet de l'employer comme contacts électriques dans les cellules photovoltaïques. Dans ce travail de thèse, le ZnO a été envisagé comme matrice afin de fabriquer une nouvelle diode électrolumi-

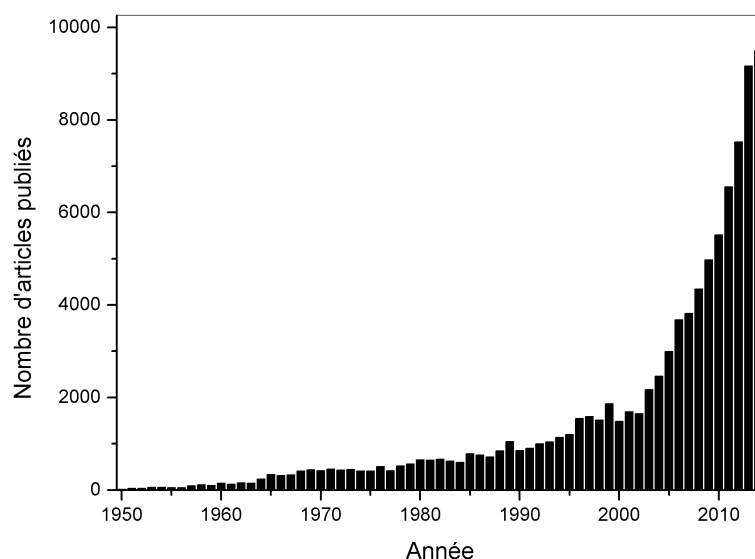


Figure 1.1: Nombre d'articles publiés sur le ZnO depuis les années 1950 par l'éditeur Elsevier jusqu'en 2014.

nescente monolithique. Évidemment, ce matériau n'est pas le seul disponible sur le marché. Il en existe d'autres tel que l'oxyde de titane utilisé par exemple comme agent absorbant dans les crèmes solaires, etc. . . Il est aisé d'affirmer que les TCO sont incontournables ce qui les rend attractifs d'un point de vue industriel.

1.1 L'oxyde de zinc

1.1.1 Généralités

Le ZnO est un composé inorganique utilisé dans de nombreuses applications de par ses propriétés remarquables. Entre autres, on le trouve dans l'industrie du plastique en tant qu'agent de durabilité et de protection aux rayonnements ultraviolets (UV) (largeur de bande interdite : 3,37 eV [8]) ainsi qu'à la chaleur. Sa couleur blanche fait qu'il est aussi employé comme pigment dans les peintures. Sa propriété d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, permet de conserver de manière plus pérenne la coloration de peintures. De plus, tout comme l'oxyde de titane, il est employé dans les crèmes solaires comme agent d'absorbance aux UV. Du point de vue des propriétés électriques, le ZnO possède une résistivité variant avec le champ électrique soumis (varistance). Les varistances sont employées par exemple, dans les systèmes de parafoudre. En effet, une varistance est un matériau qui lors d'une surtension, compense le

gain de tension par une diminution de sa résistance pour permettre la libération des charges accumulées (court-circuit). Ainsi, la tension diminue pour retrouver sa valeur initiale.

1.1.2 Propriétés structurales

Le ZnO est un composé II-VI qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs formes allotropiques :

- Structure de type «NaCl» [9]
- Structure de type «blende»
- Structure de type «wurtzite»

La structure cubique de type «NaCl» (Figure 1.2) est une forme du ZnO qui n'apparaît que pour des pressions supérieures à 10 GPa [10]. Le paramètre de maille et le groupe d'espace de ce cristal sont respectivement : $a = 0,428$ nm et $Fm\bar{3}m$ (JCPDS No. 77-0191). D'un point de vue thermodynamique, la transition wurtzite \rightarrow NaCl du ZnO n'est pas totalement réversible (hystérésis) [11] pour une température de 300 K. Pourtant, cette tendance hystérétique de la transition structurale du ZnO diminue à mesure que la température augmente. Dès lors que la température atteint 1200 K, pour une pression de 6 GPa, la transition devient purement réversible (équilibre thermodynamique). En deçà d'une pression de 2 GPa, il n'est plus possible de maintenir cette forme par une trempe thermique [12, 13].

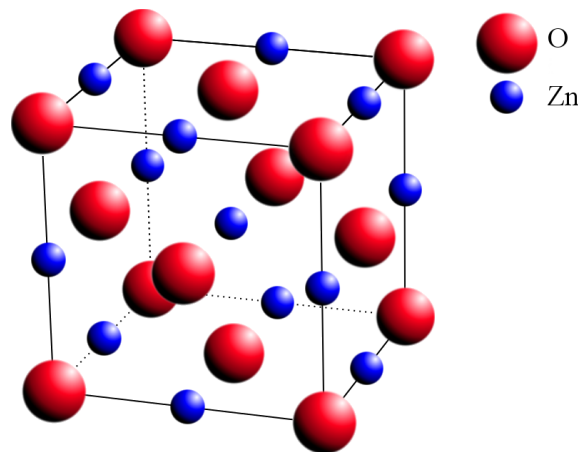


Figure 1.2: Structure du ZnO en symétrie cubique faces centrées.

Le type «blende» (Figure 1.3) est une autre structure cubique possible pour le ZnO. Cette structure possède respectivement, pour paramètre de maille et de groupe d'espace, $a = 0,458$ nm et $F\bar{4}3m$ (JCPDS 65-2880) [14]. Tout comme précédemment, c'est une phase métastable difficile à stabiliser. Cependant, Ashrafi *et al.* ont réussi à obtenir cette phase à partir d'un film de

ZnO sur un substrat de GaAs orienté (001) doté d'une couche tampon de ZnS entre le substrat et le film [15].

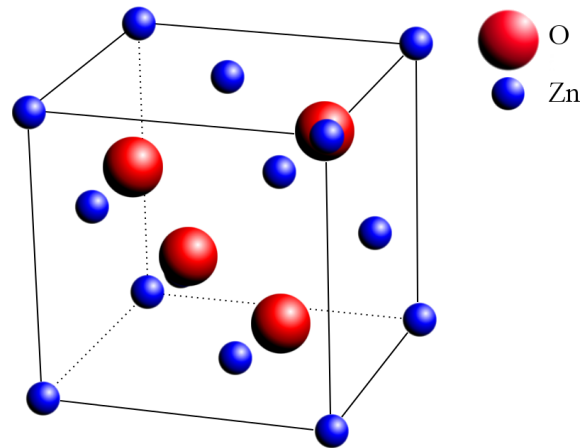


Figure 1.3: Structure de type «blende» du ZnO.

Enfin, la structure du ZnO qui nous intéresse dans notre étude, est celle de la wurtzite (Figure 1.4). Cette structure possède un réseau hexagonal dont les paramètres de maille et le groupe d'espace sont respectivement : $a = 0,325 \text{ nm}$; $c = 0,521 \text{ nm}$ et $P6_3mc$ [16].

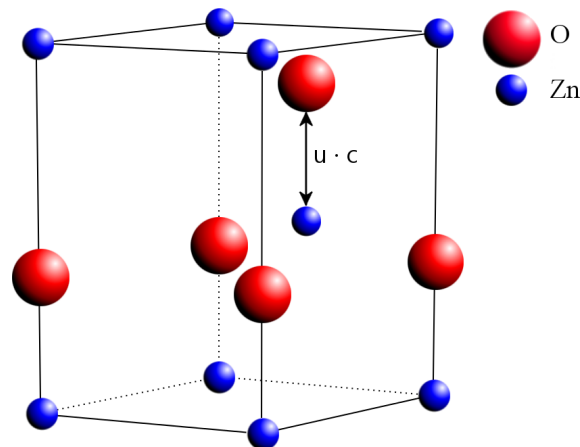


Figure 1.4: Structure de type «wurtzite» du ZnO.

Dans les conditions standards de pression et de température, cette structure est la plus stable. Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante :

- Atomes de zinc : $(0 ; 0 ; 0)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$
- Atomes d'oxygène : $(0 ; 0 ; u)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$

La quantité $u \cdot c$ indique la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène suivant la direction de l'axe c . Si le réseau est dit «idéal», alors la valeur de u est : 0,375. Dans le cas contraire, une variation de u indique que les paramètres de maille sont modifiés. Les modifications éventuelles sont mesurées expérimentalement soit par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission. Par la détermination des paramètres a et c , il est possible de déduire le paramètre u par la relation :

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c} \right)^2 + \frac{1}{4} \quad (1.1)$$

Cette relation peut être utilisée pour des films déposés sur des substrats de natures différentes. En effet, un film de ZnO sur un substrat voit ses paramètres de maille changés pour pouvoir s'adapter aux contraintes soumises par ce substrat. Ces contraintes à l'interface sont introduites par le désaccord entre les paramètres de maille du film et du substrat. La structure de type «wurtzite» du ZnO n'offre qu'une seule symétrie de site sur lequel peut s'introduire les dopants ou même les atomes de zinc ou d'oxygène. Effectivement, les sites sont de coordinence 4 (tétraédrique). Sachant que la symétrie des sites influe sur la taille des ions dans le cristal, nous pouvons connaître les rayons ioniques du zinc et de l'oxygène.

<i>Ions</i>	<i>Coordinence</i>	<i>Rayon ionique (pm)</i>
Zn^{2+}	4	60
	6	74
	8	90
O^{2-}	4	138
	6	140
	8	142

Tableau 1.1: Rayons ioniques des ions Zn^{2+} et O^{2-} en fonction de la coordinence.

Dans le Tableau 1.1, nous avons répertorié les rayons ioniques pour les ions Zn^{2+} et O^{2-} en fonction de la symétrie du site [17]. Dans le cas du ZnO, il faut utiliser les valeurs de rayons ioniques pour une coordinence 4 (valeurs en gras). La compacité de cette structure est d'environ 50%. Ceci permet d'insérer des dopants soit à la place du zinc soit dans un site interstitiel. Le rayon de ce site interstitiel est de l'ordre de 95 pm.

1.1.3 Structure électronique

Le ZnO est un semiconducteur dont la largeur de la bande interdite est de 3,37 eV. La valeur de ce gap, comme tous les semiconducteurs, varie avec la température et suit une relation du

type [18] :

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.2)$$

Avec $E_g(T = 0)$: 3,383 eV, α : $7,49 \cdot 10^{-4}$ eV · K⁻¹ et β : 605 K. β étant approximativement la température de Debye.

Ce gap est direct ce qui permet au ZnO d'émettre des photons provenant de la transition entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Un électron de la bande de conduction est issu de la bande de valence par excitation laissant un trou chargé positivement. Ces deux particules interagissent par une force coulombienne formant ainsi une quasiparticule nommée exciton. L'exciton peut être décrit tel l'atome d'hydrogène sauf que le nucléon de l'exciton est le trou. L'exciton est aussi caractérisé par son rayon de Bohr (2,87 nm [19]) et son énergie de liaison (60 meV). Lorsque cet exciton est dit «libre», c'est à dire non lié à une impureté de type donneur ou accepteur, les transitions correspondantes sont celles provenant du bas de la bande de conduction vers la bande de valence. En considérant l'influence du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite, les niveaux d'énergie voient leurs dégénérescences se lever suivant le schéma de la Figure 1.5. Sur cette figure représentant la structure de bande du ZnO, le haut de la bande de valence voit ses niveaux se séparer vers trois états qui sont $\Gamma_7[A]$, $\Gamma_9[B]$, $\Gamma_7[C]$. Les écarts énergétiques ΔE_{AB} et ΔE_{BC} sont déterminés par [20] :

$$\begin{cases} \Delta E_{AB} = \frac{\delta + \Delta}{2} - \sqrt{\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\delta\Delta} \\ \Delta E_{BC} = 2 \sqrt{\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\delta\Delta} \end{cases} \quad (1.3)$$

Ici, δ et Δ représentent la contribution de l'interaction spin-orbite et celle du champ cristallin. En prenant $\delta = 16$ meV et $\Delta = 43$ meV, les écarts énergétiques sont $\Delta E_{AB} = 9,5$ meV et $\Delta E_{BC} = 39,7$ meV [8].

Seulement, l'exciton peut aussi interagir avec des défauts qui sont caractérisés par leurs effets donneurs ou accepteurs. L'exciton peut être lié soit à un défaut de type accepteur, ou de type donneur voire même simultanément lié aux deux types (accepteur et donneur). L'exciton qu'il soit lié ou non à un défaut peut aussi se coupler avec des phonons (vibrations du cristal de ZnO). Le phonon en question a une énergie de 71 meV (ou 574 cm⁻¹). Ce phonon correspond à un mode de vibration de type optique longitudinal (LO) de symétrie A_1 . Le cristal de ZnO possède les symétries décrites par le groupe d'espace $P6_3mc$. Par conséquent, le cristal est décrit

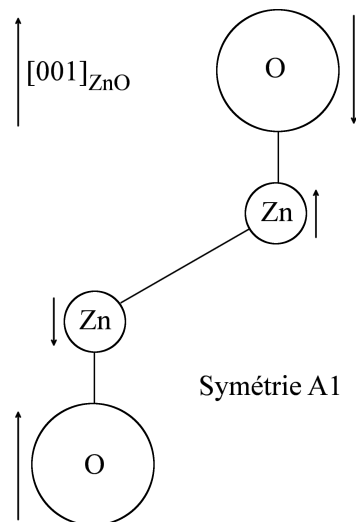


Figure 1.6: Représentation du mouvement de vibration du cristal suivant la symétrie A_1 donné par la théorie des groupes.

plus important que la qualité cristalline est meilleure. Un cristal, quel qu'il soit, n'est jamais parfait (absence de défauts). Dans le ZnO, il existe divers types de défauts qui peuvent donner lieu à de la luminescence [22].

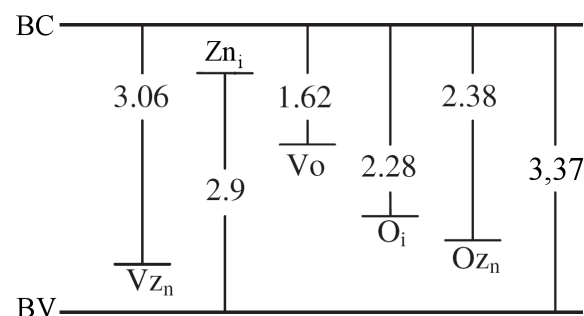


Figure 1.7: Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV.

Les défauts présents dans la matrice de ZnO font apparaître entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), des niveaux énergétiques (Figure 1.7). Ces niveaux rendent possible la luminescence dans le domaine du visible. En général, le domaine spectral du bleu/vert (400-500 nm) est dû à des états provenant de défauts du zinc qu'ils soient interstitiels (Zn_i) ou lacunaires (V_{Zn}). Le domaine du vert/rouge (500-800 nm) est associé aux défauts impliquant l'oxygène.

1.1.4 Propriétés optiques

Il a été dit précédemment que le ZnO est un matériau anisotrope uniaxe positif dont l'axe optique est suivant la direction c de la maille de ZnO. Pourtant, les écarts de propriétés entre les deux axes peuvent être supposés comme étant négligeables. Dans la Figure 1.8, Yoshikawa *et al.* ont reporté les valeurs et les variations de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident [23]. L'indice de réfraction du ZnO augmente de 1,95 (à 1,5 eV) jusqu'à 2,4 (à 3,3 eV) pour ensuite diminuer pour les hautes énergies.

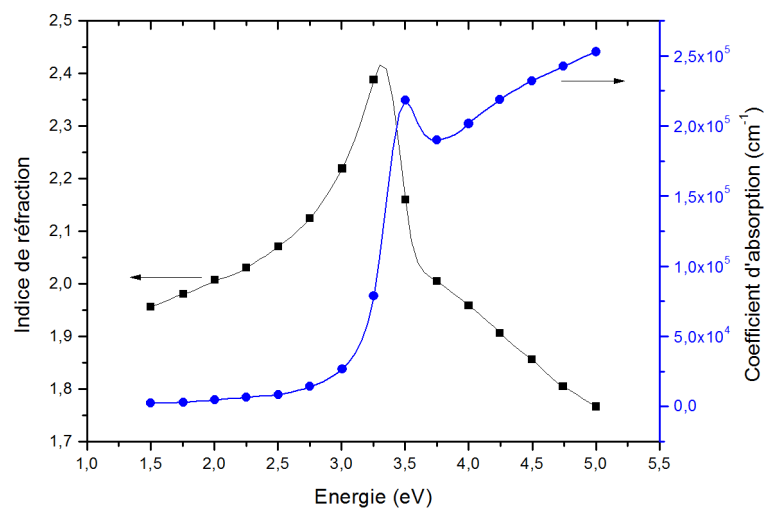


Figure 1.8: Indices de réfraction et coefficients d'absorption du ZnO en fonction de l'énergie du photon d'après les résultats de Yoshikawa *et al* [23].

Les constantes diélectriques ϵ_0 (régime statique) et ϵ_∞ (régime à fréquence infinie) mesurées et associées au ZnO anisotrope (film et massif) sont indiquées dans le Tableau 1.2 [24]. Ces valeurs de constantes diélectriques peuvent être utilisées, entre autre, dans le modèle de Drude.

		Film	Massif
ϵ_0	$E \perp c$	7,46	7,77
	$E \parallel c$	8,59	8,91
ϵ_∞	$E \perp c$	3,70	3,60
	$E \parallel c$	3,78	3,66

Tableau 1.2: Constantes diélectriques (nombres sans dimension) pour du ZnO massif et sous forme de film.

Concernant le coefficient d'absorption, le profil de la courbe suit bien celui d'un semiconducteur c'est à dire un profil en racine carrée de l'énergie. Vers 3,5 eV, nous avons aussi la

présence d'un pic correspondant à l'absorption par les excitons. Aussi, il existe une méthode pour estimer le gap «optique» d'un semiconducteur en utilisant la relation de Tauc [25].

$$(\alpha E)^n = C(E - E_g) \quad (1.5)$$

Dans cette relation, α est le coefficient d'absorption ; C , est une constante de proportionnalité ; E , l'énergie d'un photon ; E_g le gap optique et n un exposant qui peut prendre comme valeur soit 1/2 dans le cas d'un gap indirect ou 2 pour un gap direct comme le ZnO. Une variation positive de ce gap par rapport à une valeur de référence (3,28 eV) s'interprète par l'effet Burstein-Moss [26]. L'effet Burstein-Moss explique les variations de la largeur de la bande interdite induites par la concentration des porteurs de charge. Ces variations de gap s'expriment par :

$$\Delta E^{BM} = \frac{\hbar^2 k_f^2}{8\pi^2 m^*} \quad (1.6)$$

Où k_f est la norme du vecteur d'onde associé à un électron au niveau de Fermi avec $k_f = (3\pi^2 n_e)^{2/3}$, \hbar la constante de Planck, m^* la masse effective de l'électron (en kg) et n_e , la concentration des porteurs de charge (en cm^{-3}).

Cette expression prend en considération une expression parabolique en fonction du vecteur d'onde \vec{k} de la bande de conduction. En simplifiant, la variation du gap devient :

$$\Delta E^{BM} = \frac{K n_e^{2/3}}{m^*} \quad (1.7)$$

Où $K = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{8\pi^2 m_e} = 1,302 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2$, m_e la masse de l'électron ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), et m^* , la masse effective sans dimension (voir Tableau 1.3 pour les valeurs de masses effectives). Si la concentration de porteurs de charge devient trop grande ($n_e > 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) alors cette approximation ne tient plus. Le coefficient de masse effective m^* suit donc la relation suivante [27] :

$$m^* = \left[1 + 2\alpha_{np} \frac{\hbar^2}{m_0^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

Avec $m_0^* = 0,28$ [21], $\alpha_{np} = 0,330 \text{ eV}^{-1}$ [26] et \hbar la constante de Planck réduite.

1.1.5 Propriétés électriques

Le ZnO est un matériau semiconducteur nativement de type n dont l'origine fait encore débat. En effet, il existe deux hypothèses sur le caractère n du semiconducteur. Soit ce caractère

est dû à la non-stœchiométrie du matériau par un manque d'oxygène [28] soit elle s'explique par la présence d'hydrogène au sein du semiconducteur [29]. Aussi, pour chaque matériau, qu'il soit conducteur, semiconducteur ou isolant, il existe une grandeur qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité : la résistivité ρ (ou conductivité σ). La résistivité est une propriété intrinsèque du matériau, ce qui n'est pas le cas de la résistance qui dépend des dimensions du matériau. L'unité usuelle de la résistivité est le $\Omega \cdot \text{cm}$ ou $\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}$ (respectivement le $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la conductivité). A partir du modèle de Drude, la résistivité prend la forme suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \mu n q \quad (1.9)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), n la concentration des porteurs de charge (cm^{-3}) et q la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

La résistivité d'un matériau peut être mesurée par diverses méthodes telles que l'effet Hall. Avec des mesures d'effet Hall, nous pouvons remonter à la mobilité des porteurs de charge μ et à la concentration des porteurs n . Dans le cas du modèle de Drude, la mobilité des porteurs est reliée au temps de relaxation de collision τ (en s), à la charge q et aussi à la masse effective des porteurs m^* par la relation :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.10)$$

Dans l'exemple qui nous concerne (ZnO), les électrons (dopage n) possèdent une mobilité de l'ordre de $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [30]. Il est à noter que le temps de relaxation τ prend en compte tous les mécanismes existants dans la conduction par la loi de Matthiessen [31] :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1.11)$$

L'indice i correspond à chaque type de mécanisme de conduction. Nous pouvons citer en exemple les mécanismes suivants [32] :

- Collisions liées aux impuretés contenues dans la matrice
- Collisions liées aux joints de grains
- Interaction électron-phonon

Certains de ces mécanismes de conduction sont plus ou moins limitants. Par exemple, la

taille des grains influe sur le libre parcours moyen de l'électron. Si la taille de grain est inférieure au libre parcours moyen de l'électron alors ce dernier sera freiné par les joints de grains. Ce mécanisme est particulièrement important dans les films à croissance colonnaire. Pour optimiser la conductivité du matériau, il est préférable que la taille des grains soit la plus grande possible pour limiter le nombre de passages par les barrières formées par les joints de grains.

Mais encore, la masse effective des porteurs de charge (électrons ou trous) doit être prise en compte pour le calcul de la mobilité. La mobilité, qu'il s'agisse des électrons ou des trous, s'exprime en valeur de masse électronique m_e ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg). Sachant que le ZnO est un matériau anisotrope, la masse effective possède en théorie, deux composantes. Ces composantes sont liées à la direction du champ électrique \vec{E} appliqué au cristal par rapport à l'axe [001] (perpendiculaire et parallèle). Dans le Tableau 1.3, nous avons reporté les valeurs de masses effectives (nombres sans dimension) suivant les axes parallèle et perpendiculaire du ZnO. Cependant, l'anisotropie des masses effectives est très faible ce qui permet de ne considérer qu'une seule valeur pour les trous comme pour les électrons.

<i>Orientation</i>	<i>Electrons</i>	<i>Trous</i>
$E \parallel c$	0,26 [33], 0,24 [34]	0,45 [35] ; 0,59 [36]
$E \perp c$	0,28 [34], 0,24 [37], 0,23 [38]	0,59 [36]

Tableau 1.3: Masses effectives des porteurs de charge du ZnO suivant les deux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] du ZnO.

Le dernier point important relatif à la résistivité est la concentration des porteurs de charge (en cm^{-3}). La concentration en porteurs varie suivant la technique de dépôt ou d'élaboration. En effet, cette concentration peut varier entre 10^{16} à 10^{20} cm^{-3} [39, 40, 41]. En tenant compte de ces éléments, l'ordre de grandeur de la résistivité du ZnO est de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [42].

1.2 Matrice de ZnO dopé aux terres rares

Sans dopage, la matrice de ZnO émet faiblement dans le visible. Pour accroître une émission dans le visible, une solution consiste à introduire des impuretés ou des dopants dans ZnO. En théorie, le fait de doper la matrice de ZnO avec des terres rares permet d'obtenir les luminescences de celles-ci ajoutées à celle de la matrice. En conjuguant, l'aspect conducteur du ZnO et la luminescence de la (ou des) terre(s) rare(s), nous pouvons obtenir un matériau idéal pour un dispositif électroluminescent à émission contrôlable (confère le paragraphe 1.4 sur les applications du ZnO dopé aux terres rares).

1.2.1 Matrice de ZnO dopé à l'euporium

1.2.1.1 L'ion euporium

L'euporium (Eu) est un métal de transition profonde communément appelé terre rare. Son numéro atomique est 63 et sa masse atomique est de 151,96 u.m.a. (unité de masse atomique). L'abondance de l'euporium sur terre est de l'ordre de 2 mg.kg⁻¹ [43]. C'est la terre rare la moins abondante et les réserves actuelles (2014) sont estimées à 150.000 tonnes [44]. Le principal intérêt de cette terre rare est presque exclusivement basé sur sa propriété de luminescence dans le domaine du rouge. A l'état d'atome, sa configuration électronique est 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ 4f⁷ 6s². Une des particularités intéressantes des terres rares vient du fait que les électrons de l'orbitale 4f ne sont pas situés à la position théorique donnée par la règle de Klechkowski. En effet, en théorie, les électrons de l'orbitale 4f devraient être placés en périphérie. Cependant, dans le groupe des lanthanides, les électrons 4f sont plus proches du noyau que ceux des orbitales 5s et 5p par un effet de compression des orbitales [45]. Ainsi, l'écrantage de l'orbitale 4f par les orbitales 5s et 5p permet de limiter l'influence d'un champ cristallin extérieur donnant ainsi une émission stabilisée en fonction de la structure de la matrice. Ce phénomène n'est pas présent pour les métaux de transition ce qui explique que pour un seul ion métallique, nous pouvons obtenir, à la différence d'un ion terre rare, toutes les variantes de couleurs en fonction de la matrice hôte. Electrochimiquement parlant, l'ion euporium peut être sous différents états d'oxydation. Les deux formes potentiellement stables sont les nombres d'oxydation +II et +III. Lorsque l'euporium oxydé est sous la valence +3, alors sa configuration devient [Xe] 4f⁶. Cette configuration entraîne l'apparition de sous niveaux notés ^{2S+1}L_J. Le nombre de ces états est déterminé par la relation :

$$\frac{14!}{(14 - N)!N!} \quad (1.12)$$

Où N est le nombre d'électrons dans la sous-couche en question. Pour l'ion Eu³⁺, le nombre N est égal à 6 ce qui nous donne au total 3003 états. Ces niveaux tiennent compte à la fois de l'interaction électron-électron ainsi que de l'interaction spin-orbite de l'électron. L'hamiltonien décrivant ce système est le suivant :

$$H_{tot} = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (1.13)$$

H_0 est l'hamiltonien décrivant l'interaction électron-noyau ; H_{ee} , l'interaction électron-électron et H_{so} , l'interaction spin-orbite. Cet hamiltonien s'applique à un ion dit "libre". Cela signifie que

cet ion est dans le vide et aucun champ électrique ou magnétique ne s'applique sur l'ion. Si un champ magnétique est présent, alors nous avons à faire à l'effet Zeeman et dans le cas d'un champ électrique, l'effet Stark. Si l'effet Stark a pour origine un cristal alors l'interaction du champ électrique environnant est plus connue sous le nom de «théorie du champ cristallin». Cette théorie prend en compte l'intensité du champ électrique et la symétrie de ce champ sur l'ion en question. L'hamiltonien de ce champ s'écrit H_{CF} .

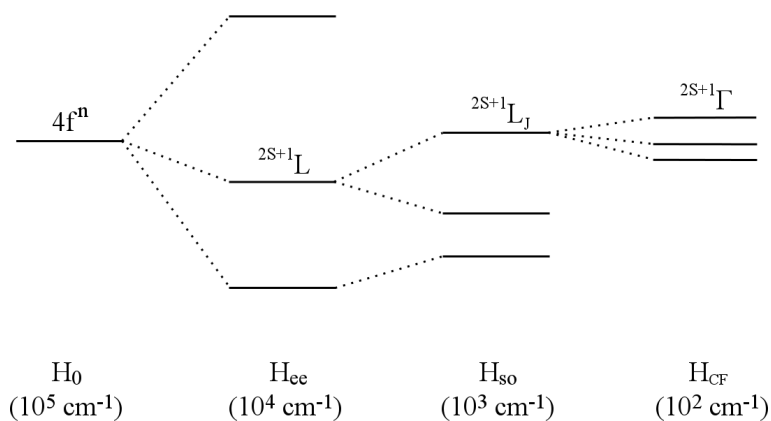


Figure 1.9: Levée de dégénérescence de niveaux d'énergie tenant compte des diverses perturbations de l'hamiltonien H_{tot}

Sur la Figure 1.9, nous avons une représentation de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre rare. Sous chaque perturbation de l'opérateur Hamiltonien H_i (i : ee, SO ou CF), il est annoté l'ordre de grandeur de chaque perturbation. Au vu de l'ordre de grandeur de la perturbation du champ cristallin, les niveaux d'énergie sont notés en termes spectroscopiques $2S+1L_J$. Dans le cas de l'ion Eu^{3+} , ces niveaux sont consignés sur la Figure 1.10 dont l'état fondamental de l'ion Eu^{3+} est le niveau 7F_0 [46].

Les transitions entre ces niveaux devraient être interdites car la règle de Laporte stipule que pour qu'une transition dipolaire électrique ait lieu, il faut que la parité de la transition soit impaire. Or, tous ces niveaux font partie de l'orbitale $4f$ ce qui implique une parité paire ($\Delta l=0$). Judd explique ce phénomène par un mélange d'états entre l'orbitale $4f$ et $4f^{n-1} 5d^1$ [47]. Ce mélange de configurations rend possible la luminescence des terres rares. Cependant, il existe une contrainte d'origine structurale. La luminescence de la terre rare est conditionnée par la symétrie du site où elle est placée.

Les règles de sélection pour les transitions en couplage L - S (spin-orbite) sont indiquées dans le Tableau 1.4 [48].

La particularité de l'euprôm en tant que dopant est qu'il permet, sous excitation optique ou électrique, d'obtenir la luminescence dans le rouge. Par contre, le dopage peut occasionner

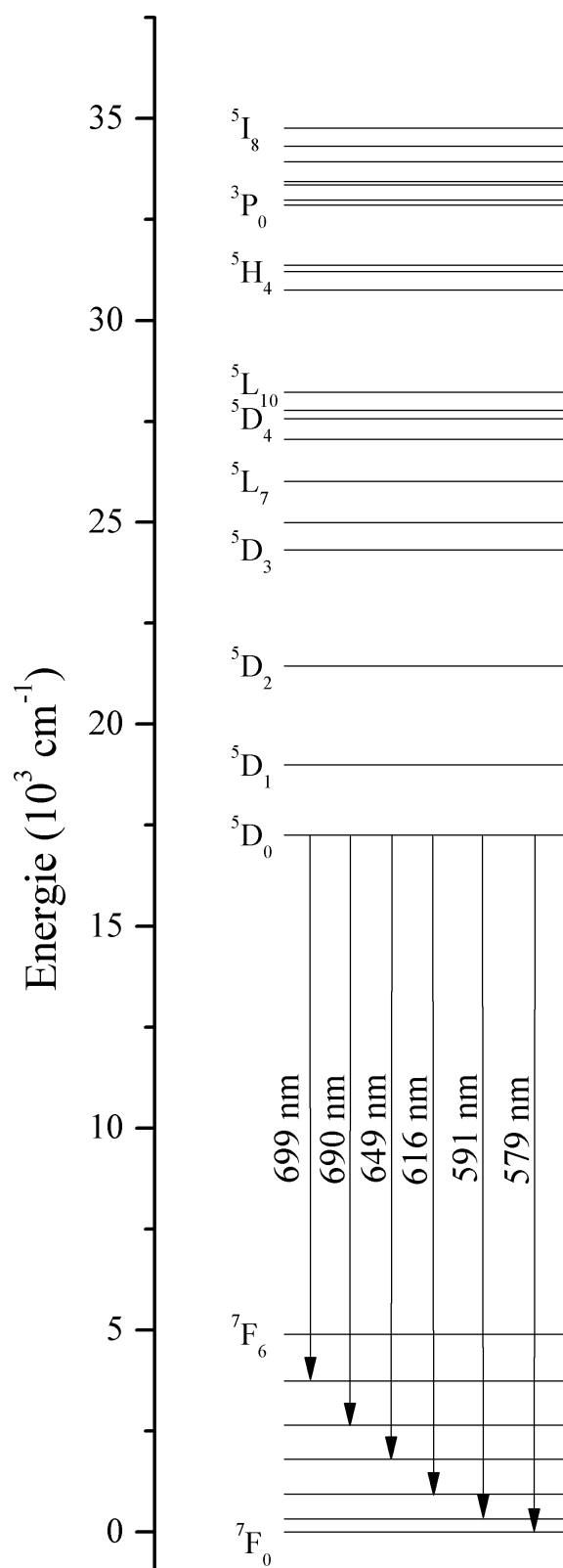


Figure 1.10: Diagramme d'énergie des niveaux de l'ion Eu^{3+} dont les transitions radiatives sont indiquées par les flèches.

des modifications de propriétés structurales, optiques et électriques sur la matrice de ZnO.

<i>Nombre Quantique</i>	<i>Dipôle Electrique</i>	<i>Dipôle Magnétique</i>
Moment cinétique orbital L	$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
Moment cinétique de spin S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
Moment cinétique total J	$\Delta J = 0, 2, 4, 6 (0 \rightarrow 0)$	$\Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0)$

Tableau 1.4: Règles de sélection pour des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques pour les niveaux issus du couplage L-S

1.2.1.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de la matrice de ZnO dopé europium sont liées majoritairement à la différence des rayons ioniques entre l'ion Eu^{3+} et l'ion Zn^{2+} . En effet, les rayons ioniques de chaque cation sont assez différents. Lorsque ces ions sont situés sur un site de coordinence 4 (site tétraédrique ou carré plan), leurs rayons ioniques valent respectivement 60, 90 et 110 pm pour les ions Zn^{2+} , Eu^{3+} et Eu^{2+} [17]. A première vue, la différence des rayons ioniques est non négligeable. Ceci induit une solubilité faible (de l'ordre de quelques pour cent) de l'euporium dans la matrice [49, 50, 51]. Malgré cette faible solubilité, il peut se produire des effets de diffusion et de ségrégation des ions Eu^{3+} vers les joints de grains composant le cristal [49, 52].

Schématiquement, la description de la structure d'un film de ZnO:Eu peut se limiter à une matrice de ZnO (cœur de grain) et aux joints de grains.

Aux joints de grains, la structure n'est plus réellement celle du ZnO de type wurtzite. Liu *et al.* [53] ont déterminé l'environnement oxydé autour de l'euporium par des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Ils trouvèrent une coordinence des ions oxydes (O^{2-}) autour de l'euporium proche de 6. Cette coordinence correspond à une géométrie de type octaédrique [53]. Sachant que le ZnO possède uniquement des sites tétraédriques, cette coordinence montre que la structure aux joints de grains, n'est donc plus celle du ZnO de type wurtzite mais beaucoup plus celle d'une structure atypique du ZnO. Cette dernière résulte du caractère semi-cohérent voir incohérent des interfaces entre les grains. La diffusion de l'euporium vers des puits de potentiel comme par exemple les joints du grains, est plus ou moins importante suivant le taux de dopage et/ou avec la température du traitement thermique post-synthèse [52, 54, 55]. Le départ du dopant par traitements thermiques initialement placé dans le grain se traduit par la relaxation de la maille. Cette relaxation conduit à la diminution du paramètre de maille c vers les valeurs standards (0,520 nm). Cet effet est visible par exemple sur des films de ZnO:Eu déposés par pulvérisation magnétron avec l'aide d'un plasma d'argon et de vapeur d'eau [56]. La

diffusion thermique de l'euporium n'est significative qu'à partir d'une température seuil. Cette température est de l'ordre de 773 K [57]. Aussi, plus la température du traitement thermique est importante, plus les joints de grains s'enrichissent en euporium. Enfin, à partir de 1073 K, la phase de sesquioxyde d'euporium (Eu_2O_3) apparaît sur des clichés de diffraction aux rayons X [55] montrant la cristallisation de la phase amorphe d'oxyde d'euporium.

La phase Eu_2O_3 est une structure cubique de paramètre de maille a de 1,057 nm. Son groupe d'espace est $I 2_1 3$ [58]. En diffraction des rayons X, la réflexion correspondant aux plans réticulaires (222) et signant la présence de cette phase, est située pour une valeur de 2θ égale à $28,4^\circ$ (avec la raie K_α du cuivre). Cette phase cristallisée d' Eu_2O_3 dépend d'une part, de la température du traitement thermique mais aussi du taux de dopage. Effectivement, dès lors que la matrice est saturée en euporium, tout apport supplémentaire entraîne une ségrégation vers les défauts étendus. En conséquence, c'est en périphérie des grains que la concentration en euporium est la plus importante [59].

Au sein de la matrice de ZnO:Eu, l'euporium peut se situer sur divers sites. Cependant, seules deux positions paraissent acceptables d'un point de vue énergétique. D'abord, l'euporium peut se placer sur un site interstitiel (Eu_i) ou bien il se substitue à l'ion Zn^{2+} (Eu_{Zn}). La stabilisation de l'euporium dans l'une ou l'autre de ces positions réclame une certaine énergie de formation E_f . Les énergies calculées par méthode numérique donnent pour chaque position respective (Eu_i et Eu_{Zn}) 1,429 et -2,391 eV. De ce fait, l'euporium en substitution est plus favorable que l'euporium interstitiel [60].

Le site sur lequel l'ion euporium est placé est toujours de coordinence 4 (site tétraédrique). Dans ce tétraèdre, dont l'oxygène est placé aux sommets et l'euporium se situe au centre, la symétrie est déformée. Dans une matrice de ZnO pur, la symétrie du site est $3m$ (C_{3v}). L'insertion de l'euporium à la place d'un ion Zn^{2+} entraîne une diminution de la symétrie (symétrie m ou 1).

Outre la position de l'euporium dans la matrice, l'insertion d'un dopant volumineux entraîne des déformations de la maille. Ces déformations peuvent s'exercer suivant les axes définis par a, b et c [52, 60] et entraînent l'augmentation du volume de la maille. Le volume de la maille de ZnO est caractérisé par le rapport entre les paramètres de maille a et c . Baladawa *et al.* ont remarqué que ce rapport augmente avec la concentration en euporium [61]. Cette augmentation implique que des contraintes soumises au cristal sont de nature biaxiales. Dans le cas du ZnO, les contraintes biaxiales correspondent à deux composantes. Une suivant l'axe c et la seconde dans le plan (a, b). Les écarts relatifs donnés par des calculs numériques, sont de 15%. Ceci vient du fait que la liaison Eu-O est plus grande que la liaison Zn-O (Eu-O : 0,228 nm suivant

l'axe c et 0,226 nm suivant le plan (a , b) et Zn-O : 0,2 nm) [62]. Notons que ces valeurs ont été calculées sans prendre en compte l'existence de défauts intrinsèques au ZnO. Les calculs de structures électroniques tenant compte de certains défauts, montrent que seul le zinc interstitiel influe sur la longueur de liaison et non la lacune en oxygène. L'estimation des longueurs de liaison Eu-O en intégrant dans les calculs la présence de Zn_i est de 0,352 nm suivant l'axe c et 0,334 nm suivant le plan (a , b). D'après ces valeurs, la stabilité énergétique est plus facilement obtenue avec des lacunes d'oxygène qu'avec du zinc interstitiel au regard des énergies de formation (1,772 et 2,776 eV pour respectivement $Eu_{Zn}+V_O$ et $Eu_{Zn}+Zn_i$) [56, 57, 60].

Par ailleurs, la stabilisation de l'ion Eu^{3+} dans la matrice peut être améliorée en ajoutant dans la matrice de ZnO une espèce chimique qui jouera le rôle de compensateur ou stabilisateur de charge. Les compensateurs de charge sont nombreux puisqu'ils dépendent de la valence du cation hôte (+2 dans notre cas). L'euporium à stabiliser ayant une valence +3, les choix peuvent se porter sur les alcalins (Li^+ , Na^+) [49, 63], les halogènes (F^- , Cl^- [51, 49]) etc. . . Aussi, lorsque que le matériau subit un traitement thermique vers 1173 K par exemple, il y a formation de zinc monovalent (Zn^+) [64]. Le Zn^+ participe à la stabilisation de l' Eu^{3+} dans la matrice de ZnO:Eu.

Jusqu'à maintenant, il n'a été traité que l'euporium trivalent au sein de la matrice. Cependant, l'ion Eu^{3+} a la possibilité d'être réduit pour devenir un ion divalent. Ce processus de réduction est donné par l'équation de réduction (Equation 1.14) dont le potentiel standard est de $E^0 (Eu^{3+}/Eu^{2+}) = -0,36$ V [65] :



La réduction de l'ion Eu^{3+} suit le mécanisme suivant. Le ZnO étant un semiconducteur nativement dopé n , les porteurs de charge en question sont des électrons situés dans la bande de conduction. Cependant, ces électrons sont localisés dans la matrice et non pas à la surface des grains. Ces électrons sont alors captés par l'ion Eu^{3+} pour ainsi former l'ion Eu^{2+} [49]. Pour vérifier ce fait, il existe une méthode efficace pour déterminer la valence de l'ion euporium. Cette méthode est la spectrométrie photoélectronique X (ou XPS pour : *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Dans le cas de l'euporium, il existe plusieurs domaines d'énergies (liés à une orbitale précise) qui peuvent renseigner sur la valence de celui ci. Entre autres, nous avons des électrons situés sur les orbitales 4d et 3d ayant des énergies de liaison respectives de 140 et de 1130 eV [52, 55].

Sur la Figure 1.11, nous avons un exemple de spectre XPS d'un échantillon de ZnO dopé à l'euporium (1 at%). Le signal typique issu de l'euporium trivalent provient d'électrons émis dont

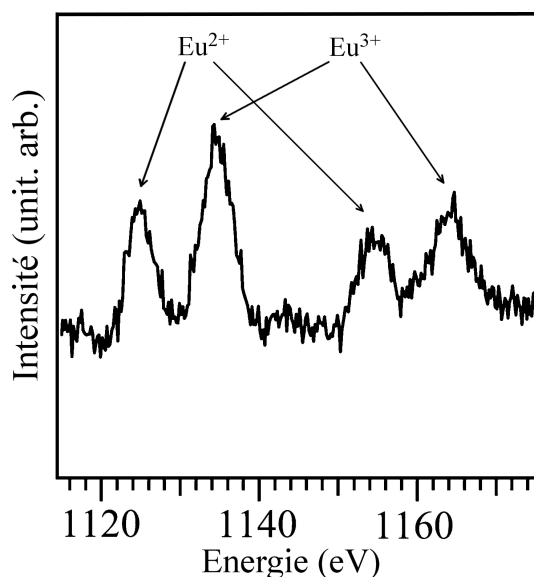


Figure 1.11: Spectre XPS pour les photoélectrons émis à partir de la sous-couche 3d. Réimprimée avec la permission de Armelao *et al.* *J. Phys. Chem. C.*, 112, 4049–4054 (2008). Copyright 2008 American Chemical Society [55].

les énergies de liaison au noyau atomique sont de 1134 et 1164 eV. En ce qui concerne l'euprium divalent, ce sont les deux autres pics satellites situés à 1125 et 1154 eV qui montrent bien le phénomène de réduction de l' Eu^{3+} [66]. La localisation de l' Eu^{2+} dans la maille de ZnO est similaire à celle décrite plus tôt par Assadi *et al.* [60] pour l'ion Eu^{3+} . C'est à dire que l'ion Eu^{2+} est en position de substitution du zinc. C'est durant la synthèse du ZnO:Eu, que la formation de l' Eu^{2+} se produit lors de la migration de l'euprium à la place d'un ion Zn^{2+} [67, 68].

En synthèse, l'ajout d'euprium déforme la maille de ZnO de manière significative. Cette déformation a une incidence dans le cas de films de ZnO:Eu. En effet, les films de ZnO:Eu possèdent une orientation préférentielle suivant la direction [001] [67, 69, 70]. Le dopage en terre rare entraîne une atténuation de cette texturation. Ceci se manifeste sur les spectres de diffraction des rayons X, par l'apparition de pics supplémentaires du ZnO. En plus d'atténuer la texturation du film, le dopage en terre rare limite la taille des grains comme présenté dans le Tableau 1.5 [68].

Dans le Tableau 1.5, il est répertorié l'évolution de la taille de grains calculée par la formule de Scherrer pour des films de ZnO:Eu déposés par la méthode sol-gel sur des substrats de silicium orientés (001). Ces données montrent que, plus le dopage est important, plus la taille moyenne des grains est réduite. Cette évolution est le signe qu'une forte teneur en terre rare diminue la possibilité d'obtenir des grains de taille importante.

<i>Taux de dopage (at%)</i>	<i>Taille moyenne de grains (nm)</i>
0	49
1	25
2	21
3	17
4	17
5	15

Tableau 1.5: Évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de dopage en europium.

1.2.1.3 Propriétés optiques

Au vu des précédents aspects structuraux du ZnO:Eu (faible solubilité, diffusion du dopant aux joints de grains, déstructuration etc. . .), il est fort à penser que ces facteurs limitants ont un effet sur les propriétés optiques comme par exemple le gap optique, la luminescence de la matrice ainsi que celle de la terre rare.

1.2.1.3.a Gap optique du ZnO:Eu

Le gap optique du ZnO dopé europium peut être déterminé par diverses techniques telles que l'ellipsométrie spectroscopique (gap de Tauc [25]) ou par réflectance [53]. La détermination du gap optique par mesure de réflectance se base sur l'annulation de la fonction de Kubelka-Munk (relation 1.15) [71].

$$\left(\frac{1 - R^2}{2R} \right)^2 = 0 \quad (1.15)$$

Sur la Figure 1.12, nous avons en trait noir et continu, la fonction de Kubelka-Munk et en trait rouge discontinu, la régression linéaire permettant d'obtenir le gap optique situé à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

Cependant, la valeur du gap optique n'est pas constante. Effectivement, il est possible qu'elle puisse varier pour différentes raisons. Par exemple, nous pouvons rappeler l'effet Burstein-Moss (gap optique lié à la concentration de porteurs libres). Mais encore, nous avons aussi l'influence de la qualité structurale et l'effet de taille des grains sur la valeur du gap optique.

La qualité structurale se définit essentiellement par la quantité de défauts cristallins. De manière générale, plus il y a de défauts dans le cristal, plus la qualité cristalline se dégrade. Cette dégradation de structure entraîne à son tour, l'augmentation du gap optique du matériau. L'effet de la taille moyenne des grains joue aussi un rôle car en deçà d'une certaine limite, le

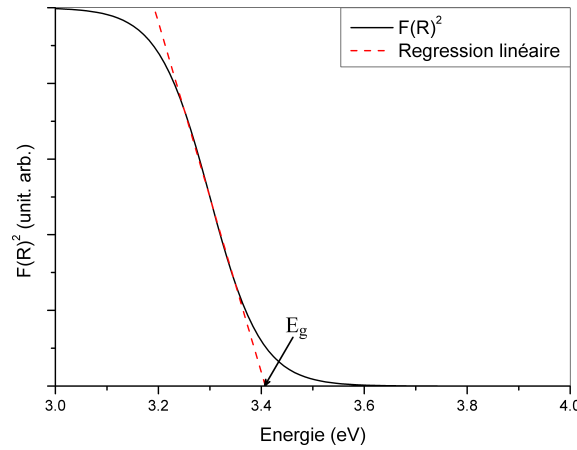


Figure 1.12: Détermination par extrapolation linéaire, du gap optique à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk.

gap augmente suivant le modèle proposé par Kayanuma [72, 73, 74].

$$E^* = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_b}{R} \right)^2 R_y^* - 3,572 \frac{a_b}{R} R_y^* - 0,248 R_y^* \quad (1.16)$$

où E^* est la valeur du gap optique du ZnO nanocristallin, E_g , la valeur du gap optique du ZnO massif, R_y^* , l'énergie de Rydberg effective, a_b le rayon de Bohr et R , le rayon des nanocristallites. Néanmoins, ce modèle possède un inconvénient. Les valeurs de R_y^* et de a_b sont situées dans un intervalle assez large (30 à 160 meV et 0,15 à 0,3 nm, respectivement). Wood *et al.* ont proposé un compromis sur ces deux valeurs qui a permis une évaluation plus précise du phénomène de confinement quantique sur des nanocristaux de ZnO [73, 75].

La Figure 1.13 présente l'évolution du gap optique en fonction de la taille moyenne des nanocristaux. Les valeurs du gap ont été mesurées par deux méthodes différentes et corrélées avec le modèle de Kayanuma :

- Mesure du seuil d'absorption (cercles vides).
- Mesure du centre du pic de PLE pour une longueur d'onde d'émission de 550 nm (triangles pleins).
- Modélisation de Kayanuma (trait plein).

Lorsque la taille est inférieure à environ 4 nm, le gap augmente de manière significative et au delà, sa valeur devient relativement constante et rejoint la valeur obtenue pour le ZnO massif.

Aussi, la modification de la structure de ZnO s'observe par la mesure de l'énergie dite «d'Ur-

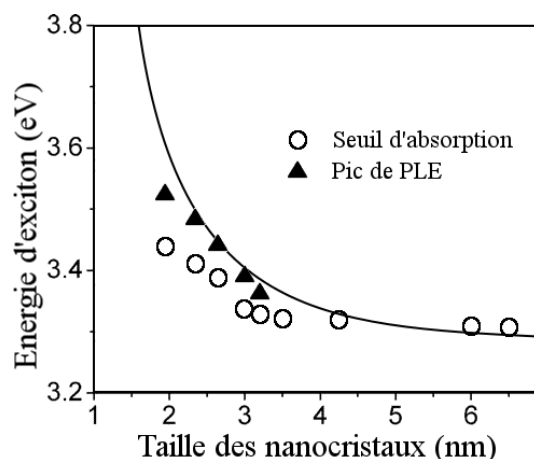


Figure 1.13: Evolution du gap optique en fonction de la taille moyenne des nanocristaux. Ré-imprimé avec la permission de Wang et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (9), pp 4099–4104. Copyright 2006 American Chemical Society [73].

bach» [76]. L'énergie d'Urbach est une représentation qualitative de la densité d'états situés dans la bande interdite. Ces états correspondent essentiellement à des défauts intrinsèques (zinc interstitiels) ou/et extrinsèques du ZnO. L'apparition de ces défauts abaisse le seuil d'absorption E_s du matériau. Sur la Figure 1.14, il a été schématisé la relation entre l'importance de la densité d'états présents dans la bande interdite et le seuil d'absorption. Notons que les seuils d'absorption E_{s1} et E_{s2} correspondent à des cristaux tels que le cristal 1 présente moins de défauts que le cristal 2.

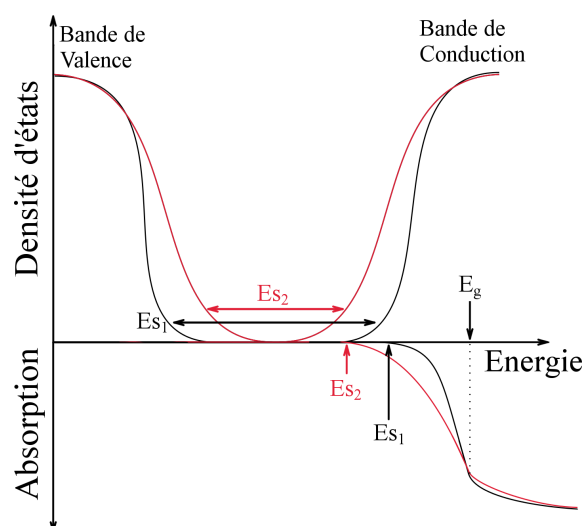


Figure 1.14: Illustration de l'énergie d'Urbach en fonction de la densité d'états présents dans la bande interdite et sur son influence sur le seuil d'absorption E_s .

Plus le seuil d'absorption diminue, plus la «queue d'Urbach» augmente. Cette «queue» est décrite par la relation [61] :

$$\alpha(E) = \frac{\alpha_0}{1 + e^{\frac{(E_e - E)}{E_u}}} \quad (1.17)$$

où α_0 est une constante ayant la dimension d'une absorption (cm^{-1}), E_e est le gap optique effectif du matériau et E_u , l'énergie d'Urbach. L'ordre de grandeur de l'énergie d'Urbach est de 90 meV pour le ZnO pur et de 160 meV pour le ZnO dopé europium [69]. L'augmentation de cette énergie par ajout d'euporium dans le ZnO, indique effectivement la présence plus importante de défauts dans la matrice.

1.2.1.3.b Luminescence de l'euporium dans ZnO

* Luminescence de l'ion Eu^{2+}

Il a été vu que l'euporium pouvait avoir deux valences différentes soit +2 ou +3. Le changement de configuration électronique de l'euporium avec la valence induit une modification des niveaux d'énergie de l'ion entraînant des propriétés optiques bien distinctes. Dans le cas de l'euporium divalent, la configuration électronique est $[\text{Xe}] 4f^7$. Les niveaux d'énergie en notation $^{2S+1}L_J$ sont répertoriés dans le Tableau 1.6 (avec leurs positions énergétiques par rapport au niveau fondamental $^8S_{7/2}$) [77, 78] :

Terme ^{2S+1}L	J	Énergie (cm^{-1}/nm)	
8S	7/2	0	–
	7/2	28 200,06	354,61
6P	5/2	28 628,54	349,30
	3/2	–	–
	7/2	31 745.99	315
6I	9/2	31 954.21	312,95
	11/2	32 073,30	311,79
	13/2	32 179,55	310,76
	15/2	32 307,78	309,52
	17/2	32 314,14	309,46

Tableau 1.6: Niveaux d'énergie pour la configuration $4f^7$ de l'euporium divalent. Les niveaux conduisant à la luminescence sont indiqués en gras.

De plus, l'euporium divalent présente aussi un état excité correspondant à la configuration $4f^65d^1$. Cette configuration possède l'avantage de respecter les règles de Laporte ($\Delta l = \pm 1$).

Ces transitions sont ainsi bien plus probables que les transitions intraconfigurationnelles (transitions f-f). Le niveau le plus bas de la configuration $4f^65d^1$ est situé vers $33\,850\text{ cm}^{-1}$ (soit 295 nm). Cependant, l'énergie de cette transition est très sensible à l'environnement cristallin et donc à la matrice hôte. Lorsque l'ion Eu^{2+} est inséré dans la matrice de ZnO, la luminescence de l'euporium divalent due à la transition $4f^65d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ est située dans le domaine du bleu (400 à 420 nm) [54, 67]. Aussi, nous précisons qu'aucun mécanisme de transfert entre la matrice et l' Eu^{2+} n'a été reporté dans la littérature.

* *Luminescence de l'ion Eu^{3+}*

Dans le cas de l'ion trivalent, la luminescence résultante est liée à différents mécanismes. Ces mécanismes peuvent être schématisés par deux sources d'excitations différentes :

- Excitation directe de l' Eu^{3+} .
- Excitation via un transfert d'énergie de la matrice vers l' Eu^{3+} .

La luminescence de l'euporium trivalent par excitation directe (ou en résonance) peut être possible suivant des canaux de décroissance précis. Ces canaux sont liés à l'excitation d'un électron du niveau 7F_0 vers des états excités de l'ion Eu^{3+} . Par des mesures de photoluminescence et de photoluminescence d'excitation (PLE), l'émission à 615 nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) est observée avec des longueurs d'onde d'excitation de 395 , 417 , 467 et 534 nm comme montré dans la Figure 1.15. Ces excitations correspondent respectivement aux transitions $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, 5D_3 , 5D_2 et 5D_1 [52, 79]. De plus, à partir d'une excitation en résonance avec l' Eu^{3+} et au-delà du gap du ZnO, la luminescence observée est à la fois, celle de la matrice (excitons et défauts) et celle de l'ion Eu^{3+} . Hors résonance avec la terre rare, seule l'émission du ZnO est présente [52]. Après excitation de l'ion Eu^{3+} vers les niveaux 5D_J ($J = 1$ à 4), la relaxation à partir de ces niveaux vers l'état fondamental suit diverses transitions non radiatives successives [51, 80]. Ce n'est qu'à partir du niveau 5D_0 que les transitions deviennent radiatives pour former la luminescence vers 590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 649 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) etc... Nous insistons sur le fait que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est théoriquement interdite car $\Delta J = 0$. Pourtant, cette transition est effectivement observée. La présence de ce pic trouve son origine en la présence d'un ion euporium se trouvant sur un site possédant une faible symétrie probablement localisé aux joints de grains [81]. D'autre part, il pourrait s'expliquer par l'existence d'un couplage entre les moments cinétiques totaux J avec le champ cristallin [53].

Il est à noter que le rapport d'intensité de luminescence à 590 et à 615 nm n'est pas constant. Son inconstance est un indicateur de la localisation de l'ion dans la matrice. En effet, l'émission à 590 nm est une transition de type dipolaire magnétique. Ce type de transition n'est pas sensible à la symétrie du site sur lequel l'ion est situé. *A contrario*, la transition à 615 nm est une transition

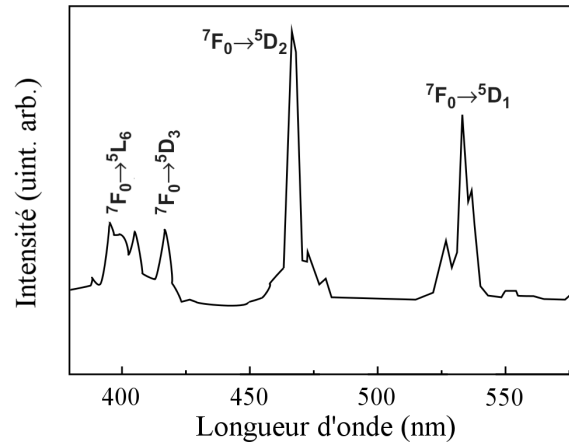


Figure 1.15: Spectre de PLE à la longueur d'onde d'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) [79].

dipolaire électrique très sensible à la symétrie du site. La symétrie du site en question, doit posséder un centre d'inversion antisymétrique pour que l'émission à 615 nm puisse se produire de manière efficace [79, 80]. Par ailleurs, la localisation de l'ion Eu^{3+} influe aussi sur la largeur du pic d'émission. Plus les écarts à la symétrie d'un site dans tout le volume de la matrice sont nombreux, plus la largeur du pic sera importante [82].

L'intensité émise par l'ion Eu^{3+} n'est pas seulement liée à la symétrie du site. La concentration atomique de l'euporium peut naturellement modifier l'intensité émise. Lorsque l'euporium est introduit dans la matrice en faible quantité (de l'ordre de quelques pour cent), l'intensité de photoluminescence de l'euporium croît avec la concentration [79]. A partir d'un certain seuil, l'intensité de luminescence ne croît plus avec la concentration. Elle tend même à décroître [82, 83]. Cette effet d'extinction avec la concentration (appelé «effet quenching») se manifeste par des mécanismes de recombinaisons de nature non radiatives. Ces mécanismes non radiatifs ont lieu quand la teneur en dopant est plus importante comme aux joints de grains par exemple.

1.2.1.3.c Transfert d'énergie entre la matrice de ZnO et le dopant Eu

Pour qu'un dispositif électroluminescent soit efficace, il faut que l'excitation de la matrice puisse fournir l'énergie nécessaire par transfert d'énergie vers la terre rare. Cependant, un dispositif conçu avec du ZnO et de l'euporium n'est *a priori* pas favorable à la luminescence de ce dernier. En effet, le transfert d'énergie direct via les excitons (libres et liés aux défauts) du ZnO vers la terre rare est très peu probable. Le rendement de ce transfert d'énergie est calculé en tenant compte des probabilités de transitions de chaque partie. Il s'avère que la probabilité

de transition excitonique du ZnO est 100 fois plus importante que les transitions intraconfigurationnelles du dopant europium. Tenant compte de ces rapports de probabilité, nous obtenons un rendement de transfert d'énergie inférieur à 1 % [52]. Ce rendement de transfert est calculé dans un cas idéal où il n'existe aucun phénomène non radiatif ce qui n'est jamais le cas.

Pour autant, il est possible d'obtenir un rendement de transfert plus important. Ceci s'obtient par des interactions entre la matrice et l'euprium durant le transfert. Ces interactions sont générées par des défauts qui peuvent être intrinsèques ou extrinsèques à la matrice ZnO [53]. Ces défauts ont des niveaux d'énergies situés dans la bande interdite. En tenant compte des défauts du ZnO, le transfert d'énergie du ZnO vers l'euprium suit le parcours illustré sur la Figure 1.16.

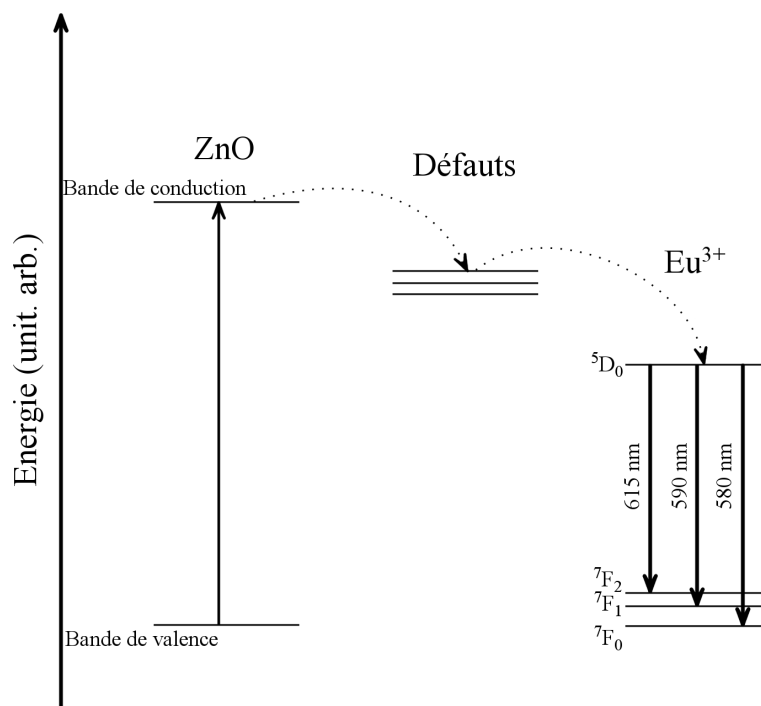


Figure 1.16: Illustration du mécanisme de transfert d'énergie de la matrice de ZnO vers l'euprium via les défauts de la matrice.

Les défauts qui permettent ce transfert d'énergie sont nombreux. Principalement, ce sont les compensateurs de charge qui sont utilisés pour stabiliser la valence de l'euprium dans la matrice. En exemple, nous pouvons citer le lithium [49, 84], l'azote [49, 52], les halogènes [52, 85] et même l'hydrogène [56]. Enfin, il y a l'euprium interstitiel (Eu_{Zn}) qui peut servir d'intermédiaire durant le transfert. L'emplacement énergétique de ce défaut est situé à 0,19 eV en dessous de la bande de conduction [86]. Ce niveau fait état de piège à électrons lors de leur retour à l'état

fondamental (bande de valence).

Néanmoins, ce transfert d'énergie peut être plus ou moins efficace suivant certains aspects positifs (+) ou négatifs (-). Ces aspects sont entre autres :

- + la diminution de la taille moyenne des grains [51]
- le phénomène de ségrégation du dopant [51]
- le rétrotransfert d'énergie de la terre rare vers la matrice [82]
- l'inadéquation entre l'énergie de transfert de charge entre l'euporium et l'oxygène et la valeur du gap énergétique du ZnO [61]

1.2.1.4 Propriétés électriques

Une application directe possible du ZnO dopé aux terres rares est la fabrication d'un dispositif électroluminescent. C'est pourquoi, il faut que le matériau soit aussi bien conducteur que luminescent. Cela dit, l'insertion d'euporium dans la matrice induit des effets réducteurs sur les propriétés électriques. Ceci se manifeste par une augmentation de la résistivité électrique du ZnO:Eu. Pour palier cet inconvénient, Park *et al.* ajoutèrent l'aluminium et ainsi améliorèrent ses propriétés électriques [67]. En traitant thermiquement les films ZnO:Al,Eu en présence d'hydrogène, ils ont démontré que l'euporium affaiblissait véritablement la conductivité électrique alors que l'ajout d'aluminium et la réduction du film par l'hydrogène, la renforcent [67]. L'ordre de grandeur de la résistivité électrique du ZnO:Eu se place entre 10^{-2} et l'unité d' $\Omega \cdot \text{cm}$ pour des mobilités électroniques de l'ordre de 1 à $5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [56, 87].

Jusqu'à présent, nous n'avons présenté que la luminescence rouge émise par l'euporium trivalent d'une diode électroluminescente à émission blanche. Il nous faut également la couleur verte pour nous permettre d'obtenir une émission globale proche du blanc. Cette composante verte peut être fournie par un dopage au terbium. Nous présenterons dans le paragraphe suivant quelques éléments sur l'ion terbium et les transferts éventuels entre les deux dopants.

1.2.2 Matrice de ZnO codopé à l'euporium et au terbium

1.2.2.1 L'ion terbium

Le terbium (Tb) est un métal dit de transition profonde tout comme l'euporium. Il est aussi classé dans la catégorie des terres rares. Son numéro atomique est le 65 et sa masse atomique vaut $158,92 \text{ u.m.a.}$ Son abondance sur terre est de $1,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dans la croûte terrestre. Cette

abondance est toute relative car le terbium est la première ressource naturelle à voir ses réserves «épuisées» depuis 2012 [88]. Ses applications sont néanmoins diverses. Par exemple, il est employé dans les piles à combustible comme stabilisateur des anodes [89]. On le trouve aussi comme composant du Terfenol-D comme agent activateur. Le Terfenol-D est un alliage possédant l'aptitude de se contracter ou de se dilater sous l'action d'un champ magnétique [90]. Enfin, le terbium s'utilise aussi comme agent phosphorescent à émission verte [91].

Quand le terbium est à l'état d'atome, sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^9 6s^2$. A l'image de l'euporium et de son émission à 615 nm, l'émission du terbium ne voit pas sa luminescence varier en longueur d'onde (vers 545 nm).

La forme oxydée stable du terbium prend une valeur +3 mais on peut aussi trouver la forme +4. Le potentiel standard entre la forme trivalente et quadrivalente est de 3,1 V [92]. Ce potentiel standard montre que c'est la forme trivalente qui est la plus stable. Ceci présage que le terbium ne risque pas de changer de valence lorsqu'il sera inséré dans la matrice de ZnO. Sous forme trivalente, le terbium possède 8 électrons dans l'orbitale 4f. Ce nombre d'électrons est le complémentaire de 6 ($14 - 8 = 6$). En conséquence, les niveaux issus du couplage électron-électron et du couplage spin-orbite, sont identiques mais l'ordre du moment cinétique total J décroît avec l'énergie par rapport au niveau fondamental *a contrario* de l'euporium où les niveaux sont placés par J croissant. Le niveau fondamental de l'ion Tb^{3+} est le niveau 7F_6 comme montré sur la Figure 1.17 représentant les différentes transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$. Le terbium est utilisé comme phosphore pour sa luminescence verte vers 545 nm. Cette transition est une transition dipolaire magnétique et donc peu sensible au champ cristallin en opposition de la transition hypersensible de l'ion Eu^{3+} vers 615 nm, ce qui lui donne un avantage certain.

1.2.2.2 Mécanisme de transfert d'énergie entre les deux dopants

L'intérêt de doper à la fois au terbium et à l'euporium la matrice de ZnO est double. Premièrement, nous avons à la fois la composante verte donnée par le terbium et la composante rouge qui est fournie par l'euporium. Deuxièmement, il existe un mécanisme favorisant l'émission de l'euporium et ce par un mécanisme de transfert d'énergie entre les deux terres rares. Ce mécanisme de transfert a été observé dans différentes matrices telles que l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) [93], le SrB_4O_7 [94], BaB_4O_7 [95]. Le transfert d'énergie entre les deux dopants s'effectue à partir du terbium vers l'euporium par un mécanisme résonant [96]. Schématiquement, le mécanisme de transfert du terbium vers l'euporium s'opère de la façon suivante :

1. l'excitation de l'ion Tb^{3+} du niveau fondamental 7F_6 vers le niveau 5D_4 ou supérieur.
2. la désexcitation de l'ion Tb^{3+} vers les niveaux 7F_J avec J allant de 0 à 6.

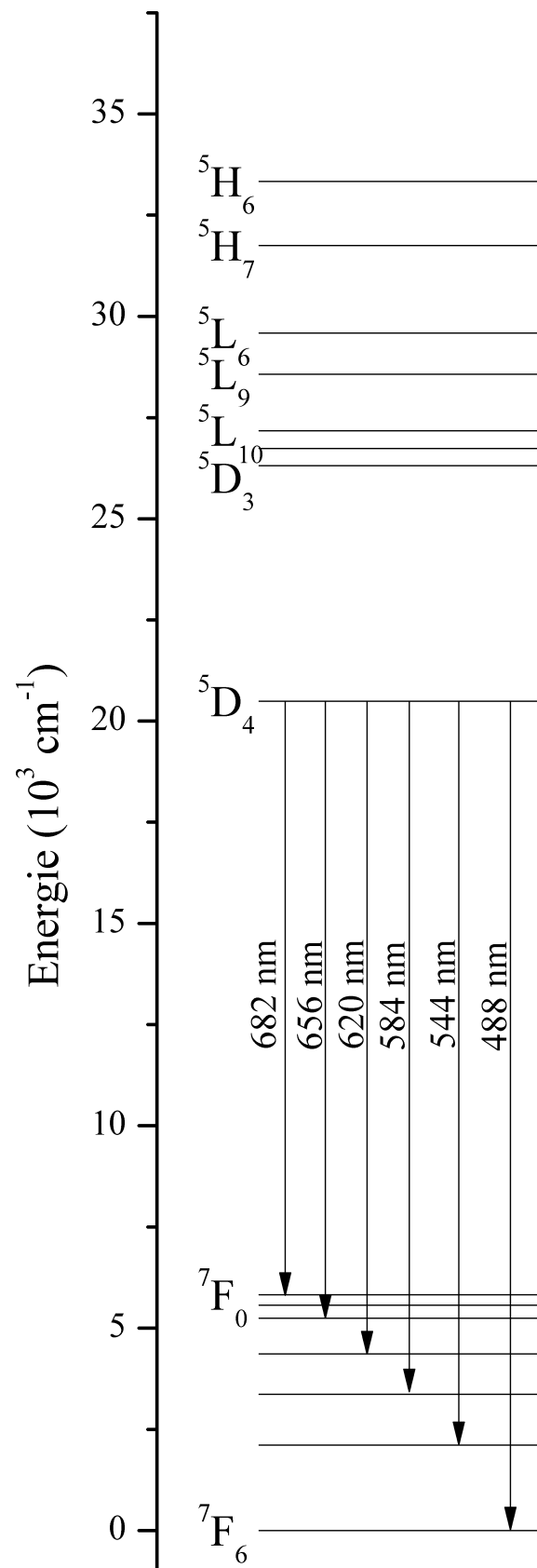


Figure 1.17: Diagramme énergétique de l'ion Tb^{3+} avec les différentes transitions possibles (indiquées par des flèches).

3. le transfert d'énergie a lieu pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7D_4$ qui transmet son énergie via des phonons du réseau cristallin vers le niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} .
4. la désexcitation de l'ion Eu^{3+} vers les niveaux 7F_J dont l'émission désirée est vers 615 nm.

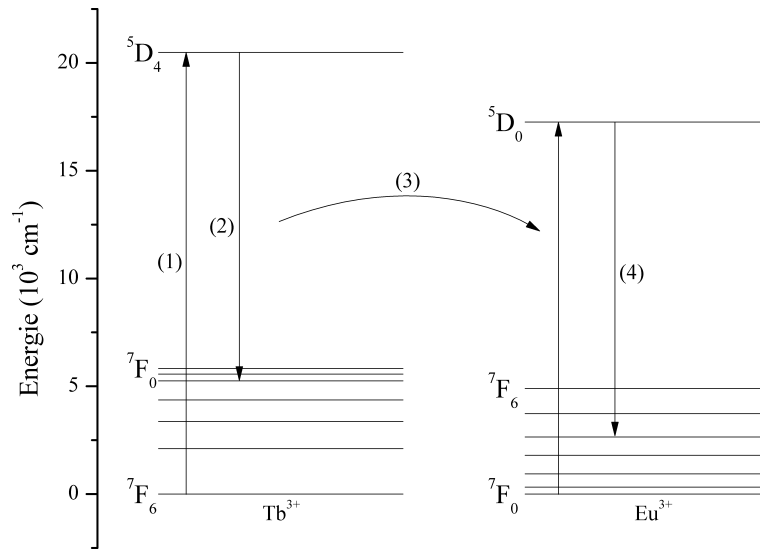


Figure 1.18: illustration du mécanisme de transfert d'énergie entre l'ion Tb^{3+} et l'ion Eu^{3+} .

Il est possible de déterminer l'efficacité de transfert η_{ET} suivant le formalisme de Förster [97] :

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Tb-Eu}}{\tau_{Tb}} \quad (1.18)$$

où τ_{Tb-Eu} est le temps de vie du niveau 5D_4 du terbium lorsque le ZnO est codopé en europium et terbium et τ_{Tb} est le temps de vie de ce même niveau lorsque le terbium est isolé. L'ordre de grandeur du rendement de transfert d'énergie est de l'ordre de 0,5 % pour une matrice hôte de ZnO [96]. Ajoutons que le mécanisme de transfert d'énergie s'observe directement sur les mesures de temps de vie. En effet, lorsqu'il y a transfert entre les deux terres rares, la durée de vie du niveau 5D_4 tend à diminuer [98].

1.3 Matrice de ZnO dopé au cobalt

1.3.1 L'ion cobalt

Le cobalt tout comme l'euporium peut être utilisé comme un agent phosphorescent. Cependant, le cobalt présente des propriétés qui diffèrent de l'euporium. Avant tout, le cobalt est un métal de transition dont le numéro atomique Z vaut 27 et sa masse atomique est de 58,933 u.m.a.. L'abondance du cobalt sur terre est supérieure à celle de l'euporium car on mesure son abondance à $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ qui est 10 fois supérieure à celle de l'euporium [99]. Le prix du cobalt est de ce fait bien plus faible que pour celui de l'euporium (15 fois plus faible). Cet écart de prix important est un avantage non négligeable pour le cobalt.

Le cobalt se rencontre dans de nombreux domaines d'applications. Nous pouvons citer son utilisation dans les superalliages [100], en catalyse chimique [101], comme composant de certaines batteries [101], comme pigment coloré qui donne ce fameux «bleu de cobalt» [102]. Nous pouvons aussi mentionner une utilisation du ZnO:Co, pour des applications de type magnétique. Le ZnO:Co est un composé dit «Dilute Magnetic Semiconductor» (DMS). Des études ont montré la propriété ferromagnétique des films de ZnO:Co au delà de 300 K [103]. Cette propriété est essentielle pour des applications «spintroniques» de stockage d'informations.

Le configuration électronique du cobalt à l'état d'atome est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$. Sous forme oxydée, le cobalt peut prendre de multiples valences : +1, +2, +3, +4 et +5. Les degrés d'oxydation les plus stables sont +2 et +3. Dans le cas qui nous intéresse, c'est la valence +2 qui sera prépondérante. La configuration électronique de l'ion Co^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$. Il est remarquable de constater qu'à *contrario* des terres rares, l'ion Co^{2+} ne possède pas d'orbitale qui puisse le protéger du champ cristallin. Donc, les niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} dépend de l'interaction électron-noyau (H_0), de l'interaction électron-électron (H_{ee}), du champ cristallin (H_{CF}) et de l'interaction spin-orbite (H_{SO}). Ces interactions ont été citées par ordre d'importance. Aussi, en spectroscopie atomique, à température ambiante, nous ne comptons pas l'interaction spin-orbite. En effet, les niveaux énergétiques issus de l'interaction spin-orbite sont trop proches pour être décelés séparément. Les niveaux d'énergie provenant de l'interaction du champ cristallin quant à eux sont calculés à partir de la théorie du champ cristallin.

La théorie du champ cristallin permet à partir de la symétrie du cristal en question de déterminer les niveaux d'énergie à partir d'un niveau noté ^{2S+1}L issu des hamiltoniens H_0 et H_{ee} . Elle permet aussi de déterminer les règles de sélection entre niveaux notés $^{2S+1}\Gamma$ (^{2S+1}L). En première approximation, la symétrie perçue par l'ion Co^{2+} est celle du site dans lequel il est

situé c'est à dire un environnement tétraédrique (symétrie T_d).

A partir des diagrammes de Tanabe-Sugano, il est aisé de déterminer les niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} . Pour des électrons $3d^7$ en symétrie T_d , le diagramme à utiliser est celui pour des électrons $3d^3$ en symétrie octaédrique. Les diagrammes de Tanabe-Sugano nous indiquent les niveaux d'énergie en fonction des paramètres décrivant le champ cristallin. Ces paramètres sont Dq et B . Le paramètre Dq renseigne sur la force du champ cristallin. Il est souvent exprimé en cm^{-1} et a la dimension d'une énergie. Le paramètre Dq pour le ZnO vaut 400 cm^{-1} [104]. Le paramètre B est un des paramètres de Racah qui permettent de déterminer les niveaux d'énergie tenant compte de l'interaction électron-électron (H_{ee}). Le paramètre de Racah B de l'ion Co^{2+} vaut 760 cm^{-1} . A partir des valeurs de Dq et B , nous pouvons remonter à chaque niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} dans un site de symétrie T_d (Figure 1.19). Parmi les transitions possibles, c'est l'émission visible située vers 650 nm qui est désirée pour un éventuel usage dans un dispositif électroluminescent.

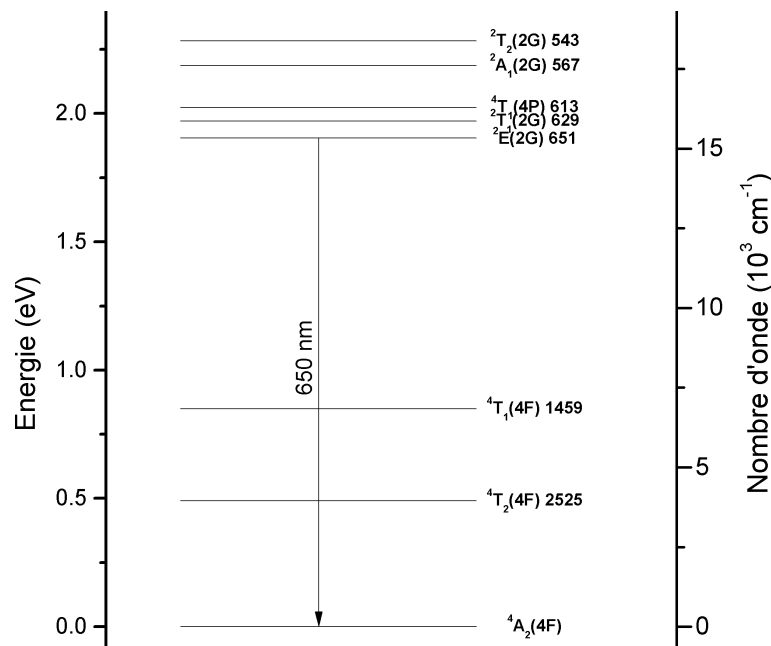


Figure 1.19: Niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} tenant compte du champ cristallin. Les nombres apposés à côté des niveaux d'énergie correspondent aux longueurs d'onde des photons permettant l'excitation d'un photon du niveau fondamental vers les dits niveaux.

1.3.2 Propriétés structurales

Connu pour un dopage en terre rare, les propriétés structurales de la matrice de ZnO dopé cobalt sont aussi liées à la différence entre les rayons ioniques de la matrice et du dopant. A la différence de l'euporium ou du terbium, l'ion Co^{2+} a un rayon ionique très semblable à celui de l'ion Zn^{2+} . Le rayon ionique de l'ion Co^{2+} est de 58 pm sous une coordinence 4 (60 pm pour l'ion Zn^{2+}). Cette différence de rayons ioniques est très faible par rapport à celle entre le zinc et l'euporium. Nous pouvons supposer que la maille de ZnO ne sera pas ou très faiblement déformée par l'insertion de cobalt dans la matrice. La place prise par le dopant est, tout comme l'euporium, celle d'un ion Zn^{2+} (Co_{Zn}) [105]. Les films déposés sur divers substrats présentent toujours cette texturation suivant l'axe c du ZnO [106, 107]. La limite de solubilité du cobalt dans la matrice de ZnO est largement supérieure à celle de l'euporium dans la même matrice. Car, pour des films à 15 at%, aucune nouvelle phase d'oxyde de cobalt n'apparaît sur les spectres de diffraction des rayons X [108]. L'avantage que possède l'ion Co^{2+} est que sa valence est identique à celle de l'ion Zn^{2+} . Ceci laisse à penser que le dopant sera stable au sein de la matrice et n'aura pas la tendance à capter un électron de la bande conduction comme l'ion Eu^{3+} .

1.3.3 Propriétés optiques

Le fait d'insérer le cobalt comme phosphore à émission dans la matrice de ZnO peut entraîner des changements concernant les propriétés optiques du ZnO:Co en comparaison avec le système ZnO:Eu.

Nous avons vu précédemment l'effet Burstein-Moss qui montre l'influence de la concentration de charges libres dans le matériau sur le gap du semiconducteur. Cet effet est responsable de l'augmentation du gap avec le taux de dopage en terres rares (euporium ou/et terbium). Dans le cas du cobalt, les choses sont différentes. En effet, le gap optique du ZnO avec l'ajout de cobalt a tendance à diminuer. Cette diminution n'est pas en lien avec l'effet Burstein-Moss car ce n'est pas la quantité de porteurs libres qui entraîne la diminution du gap. La diminution du gap avec le cobalt provient du fait qu'il existe des mécanismes d'échanges plus ou moins importants en nombre entre les électrons des bandes du ZnO et des états localisés du cobalt divalent [107, 109]. La diminution du gap est liée à l'importance de ce mécanisme. Les valeurs de gap optique obtenues pour le ZnO:Co varient entre la valeur de gap pour un ZnO non dopé (3,3 eV) vers un gap de 2,97 eV.

Du point de vue du dopant, des mesures d'absorbance montrent qu'avec l'ajout de cobalt,

il apparaît sur les spectres d'absorption des bandes plus ou moins larges se situant dans le domaine du visible pouvant avoir différentes origines. Tout d'abord, sur un spectre d'absorption, il a été observé des pics situés vers 570, 610 et 660 nm. Ces pics vérifient bien la présence du cobalt en position de substitution au zinc dans la matrice de ZnO. Ces pics d'absorption correspondent aux transitions du niveau fondamental $^4A_2(^4F)$ vers les niveaux respectifs $^2A_1(^2G)$, $^4T_1(^4P)$ et $^2E(^2G)$.

Concernant l'euporium, nous avons fait mention du mécanisme de transfert de charge entre l'ion Eu^{3+} et l'ion O^{2-} . Ce mécanisme a lieu lorsque le film est excité vers 270 nm. Dans le cas du ZnO:Co, ce phénomène a aussi lieu mais avec une énergie plus faible et proche de la valeur du gap du ZnO (0,28 eV de moins que le gap du ZnO) [110]. Cette quasi adéquation entre l'énergie de transfert de charge et le gap du ZnO permet un rendement d'excitation supérieur à ce qu'aurait été celui de l'euporium avec la matrice de ZnO.

Connaissant ces propriétés optiques du ZnO:Co en terme d'absorption, qu'en est-il des propriétés optiques du ZnO:Co en terme de luminescence ? La luminescence rouge du cobalt désirée est située vers 650 nm. Nous précisons que cette émission est interdite d'après les règles de Laporte (transitions intraconfigurationnelles). Les temps de vie de cette transition sont de l'ordre de la milliseconde tout comme la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'euporium [111, 112].

Par ailleurs, il existe aussi une autre possibilité de valence pour le cobalt qui est le cobalt trivalent. L'ion Co^{3+} possède comme configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$. Cette configuration électronique est beaucoup plus rare et elle modifie complètement les niveaux électroniques issus de la théorie du champ cristallin sur les 6 électrons de l'orbitale 3d en symétrie T_d . La manifestation optique de la présence de l'ion Co^{3+} au sein de la matrice de ZnO est montrée par un pic d'absorption vers 425 nm [113]. Ce pic d'absorption correspond à la transition $^5E \rightarrow ^2T_1$ [114].

1.3.4 Propriétés électriques

Nous gardons en mémoire que l'application visée du ZnO:Co est un dispositif électroluminescent de type LED. Ce matériau doit donc être aussi bon conducteur électrique que possible. Nous trouvons dans la littérature quelques rares tentatives de dispositif électroluminescent à partir de ZnO:Co [106]. La partie active du dispositif (ZnO:Co) est comprise entre deux contacts dont la partie supérieure est constituée d'oxyde de nickel dopé au lithium et la partie inférieure est composée d'oxyde de zinc dopé à l'indium, le tout étant assemblé sur un substrat de quartz. Chaque partie présente des résistivités différentes car la partie active optiquement est isolante et les deux contacts supérieurs et inférieurs ont des résistivités de surface respectives de 10 et

200 k Ω . La résistance de surface est calculée par le rapport entre la résistivité et l'épaisseur du conducteur.

Avec ce dispositif, Kobayashi *et al.* [106], montre l'existence d'un mécanisme de photoionisation de la couche active et plus précisément du dopant Co^{2+} . En effet, l'ion Co^{2+} sous excitation lumineuse se voit ionisé en formant l'ion Co^{3+} . Cette ionisation libère un électron qui se retrouvera dans la bande de conduction [115]. Ce mécanisme entraîne donc une amélioration de la conductivité électrique des films sous excitation lumineuse [116].

L'insertion du cobalt dans la matrice de ZnO a pour effet d'augmenter la conductivité électrique des films de ZnO:Co. Cette amélioration possède diverses origines. Il a été mentionné plus tôt, la génération d'électrons dans la bande de conduction par photoionisation mais il existe d'autres phénomènes. En effet, le cobalt entraîne la diminution du gap du semiconducteur ZnO:Co par des mécanismes d'échanges entre les bandes et les états localisés de l'ion Co^{2+} . La conductivité électrique du ZnO:Co s'en trouve ainsi augmentée.

1.4 Applications optoélectroniques du ZnO dopé

Jusqu'à maintenant, nous n'avons présenté que des aspects fondamentaux du ZnO dopé aux terres rares (Eu ou/et Tb) et au cobalt. Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques applications optoélectroniques du ZnO dopé.

1.4.1 Cellules photovoltaïques

Outre l'application du ZnO comme contact électrique et fenêtre d'entrée des cellules photovoltaïques, le ZnO est un candidat potentiel comme matrice pour l'ingénierie de conversion de photons à l'entrée des cellules. En effet, si la cellule solaire n'est munie que d'une simple jonction p - n alors le rendement maximal atteignable est d'environ 30 % [117]. Seulement, ce rendement est une limite difficile à atteindre à cause de mécanismes réducteurs comme par exemple l'effet de thermalisation. L'idée de doper le ZnO de la fenêtre d'entrée par des terres rares est une solution possible pour rendre plus efficace les cellules solaires. Cette solution se base sur des mécanismes de transfert entre les photons incidents et les terres rares. Dans un système de conversion vers de plus basses énergies du photon (*down-conversion* ou de *down-shifting*), la couche de ZnO dopé absorbe le rayonnement solaire dans le domaine UV et transmet son énergie vers une terre rare qui réémettra dans le domaine du visible. Un système de type *down-conversion* utilise par exemple, l'ytterbium (Yb) car cette terre rare possède un

niveau d'énergie très proche du gap du silicium [118]. Il est d'usage de codoper la matrice avec une autre lanthanide pour accroître l'efficacité de la *down-conversion*. Nous pouvons citer en exemple le néodyme [119] ou encore le terbium [120].

1.4.2 Dispositifs électroluminescents

Ici, nous présentons un exemple d'application du ZnO:Eu dans le cadre d'un dispositif électroluminescent. En effet, Xue *et al.* [121] ont élaboré un dispositif sur verre avec un contact inférieur en ITO. La couche optiquement active est composée de ZnO codopé à l'euporium et en lithium. Le lithium intervient comme compensateur de charge qui permet de stabiliser la forme trivalente dans le film de ZnO. De plus, il améliore la conductivité du film par ce dopage de type *n* (augmentation du nombre de porteurs de charge libres). Les deux couches suivantes sont composées d'un isolant (BaTiO_3) et du contact supérieur en argent. Ce dispositif possède une structure de type MSIM (metal-semiconductor-insulant-metal).

Sur ce dispositif, il a été effectué des essais de photoluminescence et d'électroluminescence. Ces essais sont rapportés sur la Figure 1.20 [121].

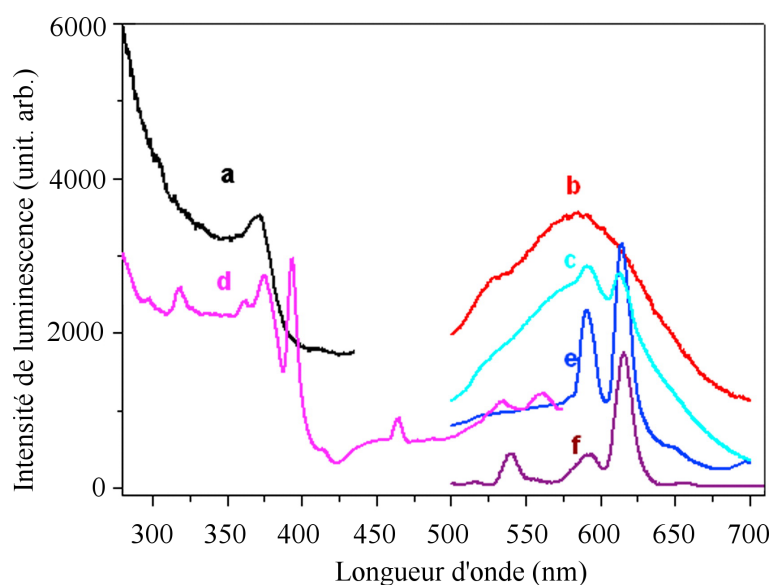


Figure 1.20: (a) Spectre de PLE à 582 nm d'émission, (b) Spectre de PL à λ_{exc} : 371 nm, (c) Spectre de PL à λ_{exc} : 375 nm, (d) Spectre de PLE d'émission à 616 nm, (e) Spectre de PL à λ_{exc} : 393 nm, (f) Spectre d'électroluminescence à une tension de 300 V et à une fréquence de 1000 Hz. Réimprimé de «PL and EL characterizations of ZnO :Eu³⁺, Li⁺ films derived by sol-gel process», *Journal of Luminescence*, **128**, D. Xue, J. Zhang, C. Yang, T. Wang, avec l'autorisation d'Elsevier [121].

Les mesures de photoluminescence d'émission et d'excitation ont été faites à 371, 375 et 393 nm (spectres (b), (c), (e)). Les spectres de photoluminescence d'excitation quant à eux, ont été obtenus pour des longueurs d'onde d'émission de 582 et 616 nm (spectres (a) et (d)). Les spectres de photoluminescence montrent que les canaux d'émission de l'ion Eu^{3+} se font principalement en résonance avec la terre rare. Par mesure d'électroluminescence, il a été observé effectivement la luminescence de l'euporium. Cette luminescence suit la loi suivante :

$$I = I_0 \exp(-bV^{-1/2}) \quad (1.19)$$

où I_0 et b sont des constantes, I l'intensité émise par l'euporium et V , la tension appliquée au dispositif.

Le mécanisme d'électroluminescence mis en avant par cette relation est que les électrons des matériaux isolants sont accélérés pour devenir des électrons «chauds». Ces électrons chauds sous l'effet du champ électrique vont percuter l'euporium et ainsi l'exciter pour permettre sa luminescence. Cet exemple montre bien une possible application du ZnO dopé terre rare pour des LED.

1.5 Conclusion de l'état de l'art et objectif de ce travail

Jusqu'à aujourd'hui, peu de dispositifs électroluminescents basés sur du ZnO dopé terres rares ont vu le jour. La matrice de ZnO doit être aussi transparente que possible pour permettre la luminescence des dopants. Elle doit également favoriser l'excitation des dopants. Sa «bonne» conductivité électrique lui permet d'être utilisée comme contact transparent sans pour autant atténuer la luminescence produite. En ajoutant les dopants phosphorescents, nous espérons obtenir la luminescence des terres rares tout en conservant une conductivité importante du ZnO. Cependant, les conditions d'obtention d'une luminescence efficace semblent être au détriment de la conductivité du film. Ceci est une problématique à résoudre.

Pour y répondre, nous allons, dans ce travail, tenter de comprendre et d'examiner l'influence du dopant sur les propriétés chimiques, structurales, optiques et électriques des films de ZnO:Eu. Au regard des propriétés modestes de luminescence de l'euporium des films de ZnO:Eu relevées dans la littérature, nous allons tenter d'optimiser cette luminescence par des traitements thermiques et par le codopage terbium/euporium. Le codopage de la matrice de ZnO par ces deux terres rares, est susceptible d'accroître la luminescence de l'euporium par un mécanisme de transfert d'énergie entre les terres rares.

Ce mécanisme a été décrit dans d'autres types de matrice et nous chercherons à montrer

que ce même mécanisme se produit également au sein d'une matrice de ZnO. L'euporium étant peu efficace en terme de luminescence, nous allons remplacer la terre rare par le cobalt qui possède également la propriété de luminescence dans le rouge. L'objectif est de statuer sur la pertinence d'un tel dopant pour d'éventuelles applications optoélectroniques.

Bibliographie

- [1] K. Bädeker, *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen*, Annalen der Physik **327** (1907) (4), pp. 749–766
- [2] S. Hirano, N. Tsukamoto, S. Higo and K. T. Suzuki, *Toxicity of cadmium oxide installed into the rat lung. II. Inflammatory responses in broncho-alveolar lavage fluid*, Toxicology **55** (1989) (1–2), pp. 25–35
- [3] H. McMaster, *Conductive coating for glass and method of application* (1947)
- [4] J. Mochel, *Coated resistance* (1951)
- [5] A. Junge and W. Lytle, *Electroconductive products and production thereof* (1951)
- [6] M. Zunick, *Conductive coating on glass* (1950)
- [7] W. Bai, Z. Zhang, W. Tian, X. He, Y. Ma, Y. Zhao and Z. Chai, *Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism*, Journal of Nanoparticle Research **12** (2009) (5), pp. 1645–1654
- [8] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Valence-band ordering in ZnO*, Phys. Rev. B **60** (1999), pp. 2340–2344
- [9] V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, P. S. Sokolov and A. N. Baranov, *Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transformation in ZnO at High Pressure*, The Journal of Physical Chemistry A **115** (2011) (17), pp. 4354–4358
- [10] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward and J. S. Olsen, *Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO*, Physical Review B **58** (1998) (14), p. 8949
- [11] P. Sokolov, A. Baranov, Z. Dobrokhoto and V. Solozhenko, *Synthesis and thermal stability of cubic ZnO in the salt nanocomposites*, Russian Chemical Bulletin **59** (2010) (2), pp. 325–328
- [12] K. Kusaba, Y. Syono and T. Kikegawa, *Phase transition of ZnO under high pressure and temperature*, Proceedings of the Japan Academy, Series B **75** (1999) (1), pp. 1–6

- [13] F. Decremps, J. Zhang and R. C. Liebermann, *New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO*, EPL (Europhysics Letters) **51** (2000) (3), p. 268
- [14] Z. Xin-Yu, C. Zhou-Wen, Q. Yan-Peng, F. Yan, Z. Liang, Q. Li, M. Ming-Zhen, L. Ri-Ping and W. Wen-Kui, *Ab Initio Comparative Study of Zincblende and Wurtzite ZnO*, Chinese Physics Letters **24** (2007) (4), pp. 1032–1034
- [15] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok and T.-Y. Seong, *Growth and Characterization of Hypothetical Zinc-Blende ZnO Films on GaAs(001) Substrates with ZnS Buffer Layers*, Applied Physics Letters **76** (2000) (5), p. 550
- [16] S. L. King, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, *Pulsed-laser deposited ZnO for device applications*, Applied surface science **96** (1996), p. 811–818
- [17] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica Section A **32** (1976) (5), pp. 751–767
- [18] C. J. Y. Kim, T.S. and T. S. Jeong, *Splitting of the Valence Band for Polycrystalline ZnO*, Journal of the Korean Physical Society, **38** (2001), pp. 42–46
- [19] A. A. Mosquera, D. Horwat, A. Rashkovskiy, A. Kovalev, P. Miska, D. Wainstein, J. M. Al-bella and J. L. Endrino, *Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films*, Scientific Reports **3** (2013)
- [20] J. Hopfeld, *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **15** (1960) (1-2), pp. 97–107
- [21] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck and A. V. Rodina, *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*, physica status solidi (b) **241** (2004) (2), pp. 231–260
- [22] M. M. Can, S. Ismat Shah, M. F. Doty, C. R. Haughn and T. Firat, *Electrical and optical properties of point defects in ZnO thin films*, Journal of Physics D: Applied Physics **45** (2012) (19), p. 195104
- [23] H. Yoshikawa and S. Adachi, *Optical Constants of ZnO*, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) (10R), p. 6237
- [24] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darak-

- chieva, H. Arwin and B. Monemar, *Infrared Dielectric Functions and Phonon Modes of High-Quality ZnO Films*, Journal of Applied Physics **93** (2003) (1), pp. 126–133
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, physica status solidi (b) **15** (1966) (2), pp. 627–637
- [26] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He and B. H. Zhao, *Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films*, Journal of Applied Physics **101** (2007) (8), p. 083705
- [27] J. S. Kim, J.-h. Jeong, J. K. Park, Y. J. Baik, I. H. Kim, T.-Y. Seong and W. M. Kim, *Optical analysis of doped ZnO thin films using nonparabolic conduction-band parameters*, Journal of Applied Physics **111** (2012) (12), p. 123507
- [28] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann and G. Stöver, *Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals*, Physica status solidi (a) **66** (1981) (2), pp. 635–648
- [29] C. G. Van de Walle, *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*, Physical Review Letters **85** (2000) (5), p. 1012–1015
- [30] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht and K. F. Brennan, *High Field Electron Transport Properties of Bulk ZnO*, Journal of Applied Physics **86** (1999) (12), p. 6864
- [31] D. Look, *Electrical transport properties of III-nitrides*, Materials Science and Engineering: B **50** (1997) (1-3), pp. 50–56
- [32] D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (Wiley, 1989)
- [33] R. Weiher, *Optical Properties of Free Electrons in ZnO*, Physical Review **152** (1966) (2), pp. 736–739
- [34] K. Button, D. Cohn, M. von Ortenbert, B. Lax, E. Mollwo and R. Helbig, *Zeeman Splitting of Anomalous Shallow Bound States in ZnO*, Physical Review Letters **28** (1972) (25), pp. 1637–1639
- [35] R. Dinges, D. Fröhlich, B. Staginnus and W. Staude, *Two-Photon Magnetoabsorption in ZnO*, Physical Review Letters **25** (1970) (14), pp. 922–924
- [36] K. Hümmer, *Interband Magnetoreflexion of ZnO*, Physica Status Solidi (b) **56** (1973) (1), pp. 249–260
- [37] W. Baer, *Faraday Rotation in ZnO: Determination of the Electron Effective Mass*, Physical Review **154** (1967) (3), pp. 785–789

- [38] Y. Imanaka, M. Oshikiri, K. Takehana, T. Takamasu and G. Kido, *Cyclotron resonance in n-type ZnO*, *Physica B: Condensed Matter* **298** (2001) (1-4), pp. 211–215
- [39] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *Homoeptaxial Growth of High-Quality Zn-Polar ZnO Films by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) (8B), p. L1002
- [40] K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato and T. Yao, *Effects of ZnO/MgO Double Buffer Layers on Structural Quality and Electron Mobility of ZnO Epitaxial Films Grown on c-Plane Sapphire*, *Japanese Journal of Applied Physics* **41** (2002) (Part 2, No. 11A), pp. L1203–L1205
- [41] N. Nickel and E. Terukov, *Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro- and Optoelectronic Applications, held in St. Petersburg, Russia, from 23 to 25 June 2004*, NATO Science Series II (Springer, 2006)
- [42] K. Ellmer, *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33** (2000) (4), p. R17
- [43] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004)
- [44] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Popular science (Oxford University Press, 2001)
- [45] V. Rivera, F. Ferri and E. Marega, *Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions* (InTech, 2012)
- [46] M. Karbowski and A. Mondry, *Electronic energy-level structure of 4f6 configuration in europium(III) triacetate tetrahydrate*, *Chemical Physics* **354** (2008) (1-3), pp. 86–93
- [47] B. R. Judd, *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, *Physical Review* **127** (1962) (3), p. 750
- [48] K. Rademaker, *Rare Earth-doped Alkali-lead-halide Laser Crystals of Low-phonon Energy* (Cuvillier, 2005)
- [49] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J. C. Ronfard-Haret, *Photoluminescence of polycrystalline zinc oxide co-activated with trivalent rare earth ions and lithium. Insertion of rare-earth ions into zinc oxide*, *Journal of Luminescence* **75** (1997) (1), pp. 35–49
- [50] P. Che, J. Meng and L. Guo, *Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol-gel process*, *Journal of Luminescence* **122-123** (2007), pp. 168–171

- [51] W. Jia, K. Monge and F. Fernandez, *Energy transfer from the host to Eu^{3+} in ZnO*, Optical Materials **23** (2003) (1–2), pp. 27–32
- [52] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun and C.-H. Yan, *Efficient Energy Transfer in Monodisperse Eu-Doped ZnO Nanocrystals Synthesized from Metal Acetylacetonates in High-Boiling Solvents*, The Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) (32), pp. 12234–12241
- [53] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. Antonio and X. Chen, *Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Doped ZnO Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) (3), pp. 686–694
- [54] C. Panatarani, I. Wuled Lenggoro and K. Okuyama, *The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu^{2+} and Eu^{3+} ions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **65** (2004) (11), pp. 1843–1847
- [55] L. Armelao, G. Bottaro, M. Pascolini, M. Sessolo, E. Tondello, M. Bettinelli and A. Speghini, *Structure-Luminescence Correlations in Europium-Doped Sol-Gel ZnO Nanopowders*, Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) (11), pp. 4049–4054
- [56] H. Akazawa and H. Shinojima, *Photoluminescence from Eu^{3+} Ions Doped in ZnO Films Sputter-Deposited with H_2O Vapor Gas*, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) (7R), p. 072601
- [57] P. P. Pal and J. Manam, *Photoluminescence and thermoluminescence studies of Tb^{3+} doped ZnO nanorods*, Materials Science and Engineering: B **178** (2013) (7), pp. 400–408
- [58] W. Zachariasen, *The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium*, Norsk Geologisk Tidsskrift **9** (1927), p. 310
- [59] M. Wang, C. Huang, Z. Huang, W. Guo, J. Huang, H. He, H. Wang, Y. Cao, Q. Liu and J. Liang, *Synthesis and photoluminescence of Eu-doped ZnO microrods prepared by hydrothermal method*, Optical Materials **31** (2009) (10), pp. 1502–1505
- [60] M. H. N. Assadi, Y. Zhang, R. K. Zheng, S. P. Ringer and S. Li, *Structural and Electronic Properties of Eu- and Pd-doped ZnO*, Nanoscale Research Letters **6** (2011) (1), p. 357
- [61] W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, *Correlation between structural and luminescent properties of Eu^{3+} doped ZnO epitaxial layers*, Journal of Applied Physics **109** (2011) (5), p. 053502
- [62] Z. G. Yu, H. Gong and P. Wu, *Lattice dynamics and electrical properties of wurtzite ZnO determined by a density functional theory method*, Journal of Crystal Growth **287** (2006) (1), pp. 199–203

- [63] A. Lakshmanan, V. Sivakumar, R. Satheesh Kumar, R. Bhaskar, M. T. Jose and N. Lakshminarayanan, *Synthesis and photoluminescence of Y,Eu co-doped ZnO red phosphor*, Materials Research Bulletin **47** (2012) (2), pp. 419–424
- [64] S. Lima, F. Sigoli, M. Davolos, M. Jafellicci and others, *Europium (III)-containing zinc oxide from Pechini method*, Journal of alloys and compounds **344** (2002) (1-2), pp. 280–284
- [65] G. Biedermann, H. B. Silber, L. Kenne, Å. Pilotti, S. Svensson and C.-G. Swahn, *On the Standard Potential of the Eu^{3+} — Eu^{2+} Couple in 1 M LiClO_4 Medium.*, Acta Chemica Scandinavica **27** (1973), pp. 3761–3768
- [66] E.-J. Cho and S.-J. Oh, *Surface valence transition in trivalent Eu insulating compounds observed by photoelectron spectroscopy*, Physical Review B **59** (1999) (24), p. R15613
- [67] S. Park and S. Kang, *Effect of Eu Doping on the Electrical and the Optical Characteristics in ZnO:Al Thin Films*, Journal of Korean Physical Society **53** (2008) (1), pp. 299–303
- [68] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J.-L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui and A. Dinia, *Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering*, Journal of Applied Physics **107** (2010) (12), p. 123522
- [69] K. Ebisawa, T. Okuno and K. Abe, *Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -Doped ZnO Nanoneedles*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) (9R), p. 7236
- [70] Y. Terai, K. Yamaoka, K. Yoshida, T. Tsuji and Y. Fujiwara, *Photoluminescence properties of Eu-doped ZnO films grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42** (2010) (10), pp. 2834–2836
- [71] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy Principles, Methods, Applications* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1969)
- [72] J. Antony, X. B. Chen, J. Morrison, L. Bergman, Y. Qiang, D. E. McCready and M. H. Engelhard, *ZnO Nanoclusters: Synthesis and Photoluminescence*, Applied Physics Letters **87** (2005) (24), p. 241917
- [73] Y. S. Wang, P. J. Thomas and P. O'Brien, *Nanocrystalline ZnO with Ultraviolet Luminescence*, J. Phys. Chem. B **110** (2006) (9), pp. 4099–4104
- [74] Y. Kayanuma, *Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape*, Phys. Rev. B **38** (1988) (14), pp. 9797–9805

- [75] A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzán and P. Mulvaney, *Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition*, Aust. J. Chem. **56** (2003) (10), pp. 1051–1057
- [76] F. Urbach, *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*, Phys. Rev. **92** (1953) (5), pp. 1324–1324
- [77] A. Kramida, Y. Ralchenko and J. Reader, *NIST atomic spectra database (ver. 5.0)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2012)
- [78] W. Chen, N. Kristianpoller, A. Shmlevich, D. Weiss, R. Chen and M. Su, *X-Ray Storage Luminescence of BaFCl:Eu²⁺ Single Crystals*, J. Phys. Chem. B **109** (2005) (23), pp. 11505–11511
- [79] T.-H. Fang, Y.-S. Chang, L.-W. Ji, S. D. Prior, W. Water, K.-J. Chen, C.-F. Fang, C.-N. Fang and S.-T. Shen, *Photoluminescence characteristics of ZnO doped with Eu³⁺ powders*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **70** (2009) (6), pp. 1015–1018
- [80] M. Zhong, G. Shan, Y. Li, G. Wang and Y. Liu, *Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺-doped ZnO nanocrystals by a hydrothermal process*, Materials Chemistry and Physics **106** (2007) (2–3), pp. 305–309
- [81] X. Chen and B. Yan, *Induced synthesis of ZnO:Tb³⁺ green hybrid phosphors by the assembly of polyethylene glycol matrices*, Materials Letters **61** (2007) (8–9), pp. 1707–1710
- [82] T. Tsuji, Y. Terai, M. H. B. Kamarudin, K. Yoshida and Y. Fujiwara, *Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Luminescence **132** (2012) (12), pp. 3125 – 3128
- [83] M. Chandrasekhar, H. Nagabhushana, S. Sharma, K. Sudheer kumar, N. Dhananjaya, D. Sunitha, C. Shivakumara and B. Nagabhushana, *Particle size, morphology and color tunable ZnO:Eu³⁺ nanophosphors via plant latex mediated green combustion synthesis*, Journal of Alloys and Compounds **584** (2014), pp. 417–424
- [84] P. P. Pal and J. Manam, *Enhanced luminescence of ZnO:RE³⁺ (RE=Eu, Tb) nanorods by Li⁺ doping and calculations of kinetic parameters*, Journal of Luminescence **145** (2014), pp. 340–350
- [85] Y.-K. Park, J.-I. Han, M.-G. Kwak, H. Yang, Sung-Hoo Ju and W.-S. Cho, *Time-resolved spectroscopic study of energy transfer in ZnO:EuCl₃ phosphors*, Journal of Luminescence **78** (1998) (1), pp. 87–90

- [86] C.-C. Yang, S.-Y. Cheng, H.-Y. Lee and S.-Y. Chen, *Effects of phase transformation on photoluminescence behavior of ZnO:Eu prepared in different solvents*, *Ceramics International* **32** (2006) (1), pp. 37–41
- [87] S. Cho, *Properties of Eu-doped zinc oxide thin films grown on glass substrates by radio-frequency magnetron sputtering*, *Current Applied Physics* **13** (2013) (9), pp. 1954–1959
- [88] D. Cohen, *Earth audit*, *New Scientist* **194** (2007) (2605), pp. 34–41
- [89] A. Martinez-Arias, A. B. Hungria, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, J. C. Conesa, G. C. Mather and G. Munuera, *Cerium–terbium mixed oxides as potential materials for anodes in solid oxide fuel cells*, *Journal of Power Sources* **151** (2005), pp. 43–51
- [90] M. B. Moffett, A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. Linberg, J. P. Teter and E. A. McLaughlin, *Characterization of Terfenol-D for magnetostrictive transducers*, *The Journal of the Acoustical Society of America* **89** (1991) (3), pp. 1448–1455
- [91] J. Verriet and M. Antonius, *Terbium-activated luminescent garnet material and mercury vapor discharge lamp containing the same* (1978)
- [92] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* (CRC press, 2004)
- [93] T. Kim Anh, T. Ngoc, P. Thu Nga, V. T. Bitch, P. Long and W. Stręk, *Energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} in Y_2O_3 crystals*, *Journal of Luminescence* **39** (1988) (4), pp. 215–221
- [94] Y. Gao, C. Shi and Y. Wu, *Luminescence properties of SrB_4O_7 : Eu, Tb phosphors*, *Materials Research Bulletin* **31** (1996) (5), pp. 439–444
- [95] Y. Gao and C. Shi, *Electron Transfer between Eu^{3+} and Tb^{3+} in BaB_4O_7 Matrix*, *Journal of Solid State Chemistry* **122** (1996) (2), pp. 436–438
- [96] P. P. Pal and J. Manam, *Color tunable ZnO nanorods by Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doping for optoelectronic applications*, *Applied Physics A* (2013)
- [97] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. Velapoldi and B. Barnett, *Luminescence Quantum Efficiency of Gd and Tb in Borate Glasses and the Mechanism of Energy Transfer between Them*, *The Journal of Chemical Physics* **56** (1972) (4), pp. 1698–1705
- [98] L. Luo, F. Y. Huang, G. S. Dong, H. H. Fan, K. F. Li, K. W. Cheah and J. Chen, *Strong luminescence and efficient energy transfer in Eu^{3+}/Tb^{3+} -codoped ZnO nanocrystals*, *Optical Materials*
- [99] G. Gunn, *Critical Metals Handbook* (Wiley, 2014)
- [100] Geological Survey (U S), *Minerals Yearbook, 2008, V. 1, Metals and Minerals*, MINERALS YEARBOOK VOLUME 1 : METALS AND MINERALS (U.S. Government Printing Office, 2011)

- [101] M. Hawkins, *Why we need cobalt*, Applied Earth Science **110** (2001) (2), pp. 66–70
- [102] B. Mühlethaler, J. Thissen and B. Muhlethaler, *Smalt*, Studies in Conservation **14** (1969) (2), p. 47
- [103] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*, Applied Physics Letters **79** (2001) (7), p. 988–990
- [104] P. Koidl, *Optical absorption of Co^{2+} in ZnO*, Physical Review B **15** (1977) (5), p. 2493
- [105] R. Pappalardo, D. L. Wood and R. C. Linares, *Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems. II*, The Journal of Chemical Physics **35** (1961) (6), p. 2041
- [106] K. Kobayashi, T. Maeda, S. Matsushima and G. Okada, *Optical and electronic properties of cobalt-doped zinc oxide films prepared by the sputtering method*, Journal of materials science **27** (1992) (21), p. 5953–5957
- [107] K. Samanta, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, *Optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) substrates*, Applied Physics Letters **87** (2005) (10), p. 101903
- [108] F. Golmar, M. Villafuerte, A. M. Navarro, C. E. R. Torres, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi and S. P. Heluani, *ZnO:Co diluted magnetic semiconductor or hybrid nanostructure for spintronics ?*, Journal of Materials Science **45** (2010) (22), pp. 6174–6178
- [109] C.-Y. Kao, J.-D. Liao, C.-W. Chang and R.-Y. Wang, *Thermal diffusion of Co into sputtered ZnO:Co thin film for enhancing visible-light-induced photo-catalytic activity*, Applied Surface Science **258** (2011) (5), pp. 1813–1818
- [110] S. Guo, X. Zhang, Y. Huang, Y. Li and Z. Du, *Investigation on electronic structures and nature of charge-transfer transition of ZnO:Co with variation of Co content*, Chemical Physics Letters **459** (2008) (1-6), pp. 82–84
- [111] S. Müller, M. Zhou, Q. Li and C. Ronning, *Intra-shell luminescence of transition-metal-implanted zinc oxide nanowires*, Nanotechnology **20** (2009) (13), p. 135704
- [112] T. P. J. Han, M. Villegas, M. Peiteado, A. C. Caballero, F. Rodríguez and F. Jaque, *Low-symmetry Td-distorted Co^{2+} centres in ceramic ZnO:Co*, Chemical Physics Letters **488** (2010) (4–6), pp. 173–176
- [113] M. K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S. R. Vadera and N. Kumar, *Studies on structural and magnetic properties of Co-doped pyramidal ZnO nanorods synthesized by solution growth technique*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **70** (2009) (3–4), pp. 659–664
- [114] A. W. Adamson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Inorganic Chemistry **2** (1963) (3), pp. 665–665

- [115] H.-J. Schulz and M. Thiede, *Optical spectroscopy of $3d^7$ and $3d^8$ impurity configurations in a wide-gap semiconductor ($\text{ZnO}:\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$)*, Phys. Rev. B **35** (1987) (1), pp. 18–34
- [116] B. Demirselcuk and V. Bilgin, *Ultrasonically sprayed $\text{ZnO}:\text{Co}$ thin films: Growth and characterization*, Applied Surface Science **273** (2013), pp. 478–483
- [117] W. Shockley and H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, Journal of Applied Physics **32** (1961) (3), pp. 510–519
- [118] M. Balestrieri, G. Ferblantier, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui and A. Dinia, *Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion*, Solar Energy Materials and Solar Cells **117** (2013), pp. 363–371
- [119] D. Chen, Y. Yu, H. Lin, P. Huang, Z. Shan and Y. Wang, *Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd^{3+} - Yb^{3+} couple*, Optics Letters **35** (2010) (2), pp. 220–222
- [120] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-González, T. R. Figueredo, J. M. P. Almeida, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes and O. L. Malta, *Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses*, Journal of Luminescence **132** (2012) (7), pp. 1678–1682
- [121] D. Xue, J. Zhang, C. Yang and T. Wang, *PL and EL characterizations of $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, Li^+ films derived by sol-gel process*, Journal of Luminescence **128** (2008) (4), pp. 685–689

Techniques d'élaboration et de caractérisations des films

2.1 Méthode d'élaboration des films minces et traitements thermiques

2.1.1 Introduction

Actuellement, il existe diverses méthodes d'élaboration de films minces. Ces méthodes peuvent être regroupées suivant 4 grands groupes faisant appel à quatre méthodes différentes [1].

<i>Méthode de dépôt</i>	<i>Exemples</i>
Par évaporation	Épitaxie par jet moléculaire Évaporation par faisceau d'électrons
Par décharge lumineuse	Pulvérisation Traitement par plasma
Chimique en phase vapeur	Dépôt en phase vapeur à partir d'organométalliques Traitements thermiques réactifs (oxydation, nitruration etc. . .)
Chimique en phase liquide	Méthodes électrochimiques Méthodes mécaniques (spin-coating, etc. . .)

Tableau 2.1: Exemples pour chaque grand type de méthode de dépôt.

Dans le cadre de ce travail, les films de ZnO (dopé ou non dopé) ont été réalisés par pulvérisation magnétron radiofréquence. Tous les films ont été produits au sein du laboratoire CIMAP.

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt qui n'est pas récente. En effet, c'est en 1852 que Grove observa pour la première fois le phénomène de pulvérisation [2]. Pourtant, ce n'est qu'un siècle plus tard, à partir des années 1960, que cette méthode fut développée pour atteindre une échelle industrielle. Cette technique de dépôt possède des avantages non

négligeables. Par exemple, les cinétiques de dépôts sont assez rapides (typiquement quelques dizaines de $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Les types de matériaux que l'on peut élaborer sont très variés (métaux [3], semiconducteurs [4], isolants [5] etc...). Les applications de cette technique de dépôt sont très diverses. Nous pouvons citer en exemple, la réalisation de revêtement de surfaces [6], la conception de circuits électroniques [7] etc...

2.1.2 Principe physique de la pulvérisation magnétron radiofréquence

Le principe de la pulvérisation magnétron radiofréquence repose sur la collision d'ions issus d'un plasma sur une cible composant le matériau à déposer. Pour cela, nous injectons dans une enceinte sous vide (de l'ordre de 10^{-7}Pa), un gaz qui, sous l'effet d'un champ électrique oscillant (fréquence : 13,56 MHz), est ionisé pour former ce plasma (Figure 2.1). La fréquence de 13,56 MHz est une fréquence employée dans le monde entier pour des applications scientifiques, industrielles et médicales (ISM band).

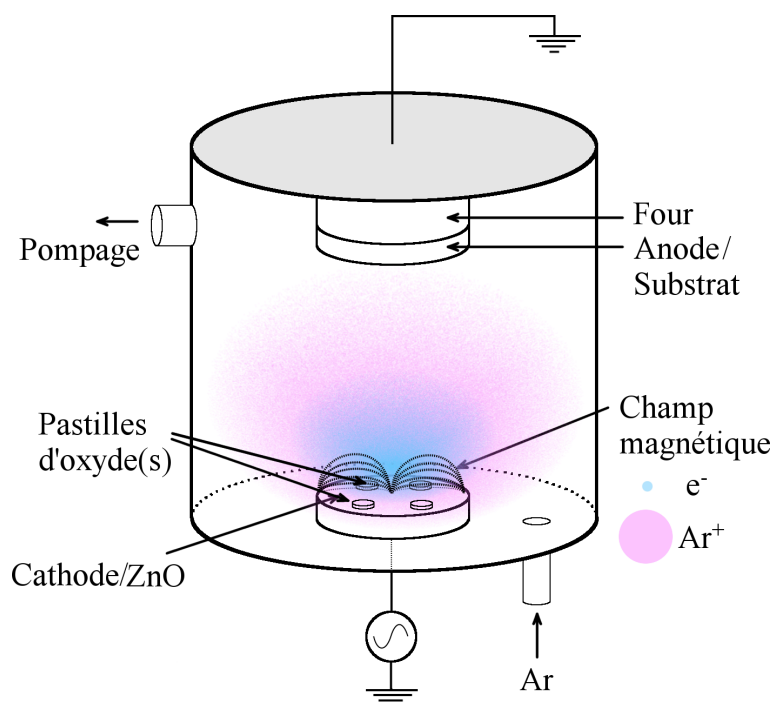


Figure 2.1: Schéma du dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence.

Dans un plasma, les espèces présentes sont multiples. Il est composé principalement d'éléments chargés, non chargés et de photons. Les éléments chargés positivement sont des cations issus de l'ionisation du gaz plasmagène par le champ électrique. Dans l'exemple de l'argon, l'argon peut être ionisé suivant différents états de charges tels que Ar^+ , Ar^{2+} etc... Les éléments

chargés négativement sont principalement des électrons. Ces électrons sont issus de l'ionisation du gaz plasmagène mais aussi des collisions entre les cations et la cathode. Les éléments neutres sont des éléments qui n'ont pas réagi avec le champ électrique mais aussi des atomes pulvérisés provenant de la cible. Enfin, il reste les photons. Les photons sont les témoins oculaires de la présence ou non du plasma. Ils sont issus de la désexcitation des cations provenant de l'ionisation du gaz.



Le processus de dépôt est principalement lié au phénomène de collision entre les cations et les atomes constituant la cible. De plus, il existe de nombreuses autres interactions que la collision cation-atome cible [8]. Certaines d'entre elles ne favorisent pas la pulvérisation de la cible. Nous pouvons citer en exemple, les mécanismes suivants qui affectent le cation projectile :

- la neutralisation
- l'adsorption et la désorption
- la réflexion
- l'implantation du projectile

Dans la partie suivante, nous allons apporter quelques explications sur chacun de ces processus qui tendent à réduire l'efficacité de pulvérisation.

2.1.2.1 Mécanismes réduisant le rendement de pulvérisation

2.1.2.1.a Neutralisation

La neutralisation du cation incident apparaît lorsque la cible est de nature métallique. Au phénomène de neutralisation, il existe deux mécanismes majoritaires : la neutralisation résonnante et la neutralisation Auger. La neutralisation résonnante provient du passage d'un électron de la bande de conduction de la cible (par effet tunnel) vers un état excité du cation incident à l'approche de la cible. La neutralisation Auger est un mécanisme faisant participer deux électrons et ce, en deux étapes. Tout d'abord, il faut que le potentiel d'ionisation de l'ion incident soit supérieur au travail de sortie de l'électron du matériau métallique. Dans ce cas précis, un électron passera directement de la bande de conduction à l'état fondamental du projectile. A l'issue de ce processus, l'ion sera neutralisé. L'énergie libérée par l'électron en question, sera transférée vers un autre électron de la cible. Ce transfert d'énergie permettra l'expulsion d'un électron secondaire. Cette source d'électrons secondaires par neutralisation Auger permet le maintien du plasma.

2.1.2.1.b Adsorption et désorption du projectile

L'adsorption du projectile sur la surface de la cible concerne les ions dont l'énergie est faible par rapport à la moyenne. L'adsorption du projectile se manifeste par un effet de piégeage. L'ion est piégé dans un puits de potentiel électrostatique lié à la surface de la cible. La libération de cet ion ou désorption, se produit lorsqu'un autre ion entre en collision avec l'ion adsorbé. A la suite de cette collision, une partie de l'énergie mise en jeu dans la collision sera transférée à l'ion piégé lui donnant ainsi la possibilité de s'échapper du puits de potentiel.

2.1.2.1.c Réflexion du projectile

La réflexion d'un ion par la cible est un mécanisme qui atténue également le rendement de pulvérisation de la cible. Ce mécanisme est caractérisé par deux grandeurs : le coefficient de réflexion particulaire et le coefficient de réflexion énergétique. Le coefficient de réflexion particulaire est défini comme étant le nombre de particules réfléchies par rapport au nombre de particules incidentes. Le coefficient de réflexion énergétique indique la quantité d'énergie qui n'a pas été absorbée par la cible. Ces coefficients sont inversement proportionnels à l'énergie de l'ion incident. De plus, la part énergétique qui n'a pas été transmise ou absorbée par la cible est recueillie par les atomes neutres ou pulvérisés de la cible. Pour des énergies de l'ordre de la centaine d'eV, ce sont les particules neutres qui véhiculent de l'énergie réfléchie et la densité d'énergie réfléchie par atome est relativement faible. Pour des énergies supérieures, ce sont les atomes pulvérisés qui transportent cette énergie. La quantité d'énergie par atome est alors plus importante.

2.1.2.1.d Implantation du projectile

L'implantation du projectile est l'étape préliminaire à la pulvérisation des atomes de la cible. Cette étape consiste en la pénétration de l'ion dans la cible dont le parcours est déterminé par la formule de Bethe [9]. Cependant, la pénétration de l'ion projectile dans la cible provoque peu de transfert d'énergie. Ceci aboutit à une implantation ionique. Par ailleurs, l'implantation ionique est une des nombreuses techniques de dopage [10].

2.1.2.2 Pulvérisation de l'atome cible

La pulvérisation qui donne lieu au dépôt des films minces a fait l'objet de nombreuses études. En 1969, Sigmund a pu modéliser le mécanisme de pulvérisation ainsi que son rendement, d'un ion sur une cible amorphe ou polycristalline [11]. Le phénomène de pulvérisation

apparaît à la suite d'une série de collisions en cascade au sein de la cible. Le rendement de pulvérisation est lié à la nature chimique de la cible, la nature chimique de l'ion incident et à son énergie. Le rendement s'exprime en fonction du nombre d'atomes émis par ion incident. Dans le domaine énergétique nous concernant (0,1 keV), le rendement de pulvérisation Y s'écrit par la relation suivante [12] :

$$Y = \frac{5,2}{U} \frac{Z_c}{\left(Z_c^{2/3} + Z_p^{2/3}\right)^{3/4}} \left(\frac{Z_p}{Z_c + Z_p}\right)^{0,67} E^{1/2} \quad (2.2)$$

Où U est l'énergie de liaison à la surface de la cible, Z_c le numéro atomique de l'atome cible et Z_p le numéro atomique de l'atome projectile. Aussi, ce rendement est lié au mécanisme de collision classique. Le transfert d'énergie du projectile vers la cible est plus important lorsque la différence de masse entre l'atome cible et l'atome projectile est faible. La quantité d'énergie γ obtenue par l'atome cible provenant d'une collision élastique entre un projectile de masse M_p et l'atome cible de masse M_c est déterminée par :

$$\gamma = \frac{4M_p M_c}{(M_p + M_c)^2} \quad (2.3)$$

Lorsque la cible est constituée de plusieurs éléments tel que le ZnO, il y a une différence de composition qui apparaît entre la cible et le film déposé. Ceci s'explique par le fait que chaque atome de la cible a une efficacité de pulvérisation propre. Dans le cas du ZnO pulvérisé par de l'argon, le rapport de rendement entre l'oxygène et le zinc avec l'argon est de 0,87. Cette valeur est issue du rapport entre les rendements de pulvérisation calculés par la relation 2.2. Ceci entraîne une non-stœchiométrie des films de ZnO. Si l'on souhaite obtenir des films plus stœchiométriques, il est possible d'ajouter de l'oxygène dans le plasma. L'ajout d'oxygène rend la pulvérisation dite «réactive». La pulvérisation réactive est un type de pulvérisation qui consiste à utiliser un gaz plasmagène qui a la possibilité de réagir avec les éléments constituant la cible et ainsi former un film de composition chimique différente. Comme autre exemple de pulvérisation réactive, nous pouvons citer le dépôt de films de nitrure de silicium (SiN_x) [13]. Dans ce cas, de l'azote est injecté dans l'enceinte pour ainsi former la phase SiN_x à partir d'une cible de silicium.

2.1.3 Élaboration de films minces de ZnO dopé

Dans notre étude, les films de ZnO dopé ont été élaborés avec l'aide d'un bâti de pulvérisation placé dans une salle à atmosphère contrôlée. Ce bâti conçu par la société SOMINEX, est muni d'une enceinte dans laquelle le vide est atteint avec une pression de l'ordre de 10^{-4} Pa.

Les paramètres ajustables d'un processus de dépôt sont la densité de puissance du champ électrique appliqué entre la cathode et l'anode, la pression du gaz plasmagène, le flux de gaz, la température du substrat durant le dépôt, le temps de dépôt ainsi que la distance entre les deux électrodes.

La densité de puissance est le rapport entre la puissance appliquée (en W) et la surface de la cathode (77 cm^2). L'ordre de grandeur de cette densité de puissance est l'unité. La pression du gaz (Argon) dans l'enceinte est généralement fixée à 1,5 Pa. Cette pression est une valeur standard dans notre dispositif. Cela dit, il est possible de faire varier cette pression dont la limite inférieure est de 1 Pa. En deçà, il est difficile de stabiliser le plasma voire même impossible de l'obtenir. Le flux de gaz quant à lui, est fixé à 2 sccm. La température de substrat T_s , peut varier entre 373 et 673 K. Si la consigne n'est pas fixée, alors le substrat n'est chauffé que par le plasma durant le dépôt. Le chauffage du substrat par le plasma dépend essentiellement de la densité de puissance. La température de celui-ci peut ainsi aller jusqu'à 353 K pour une densité de puissance de $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, elle peut atteindre 378 K. Le temps de dépôt conditionne l'épaisseur du film. Dans notre domaine de densité de puissance, la cinétique de dépôt est linéaire. La distance entre la cathode et l'anode est établie à 7 cm (sauf mention contraire).

Les substrats utilisés dans le cadre de cette thèse sont, pour la grande majorité, du silicium monocristallin dopé au bore (dopage de type p) orienté suivant la direction [001] et d'épaisseur d'environ $300 \mu\text{m}$. De manière plus ponctuelle, nous avons aussi utilisé des substrats de verre fondu. Ce sont des substrats isolants permettant la mesure de résistivités ou de caractéristiques courant-tension $I(V)$ des films.

Pour doper les films de ZnO, que cela soit en terres rares ou en cobalt, nous avons disposé sur la cible des pastilles d'oxydes de terres rares (Eu_2O_3 , Tb_4O_7) ou d'oxyde de cobalt (CoO) comme présenté sur la Figure 2.2. Ces pastilles sont pures à 99,999 % et calibrées en largeur et en hauteur (1 cm de diamètre pour 0,5 cm de hauteur).

Dans le Tableau 2.2, nous avons consigné les nombres de pastilles qui ont été placées sur la cible de ZnO pour obtenir les dopages souhaités.

Type de dopage	Nombres de pastilles
europium	14
europium/terbium	10 (Eu) et 4 (Tb)
cobalt	5

Tableau 2.2: Nombres de pastilles d'oxydes déposées sur la cible pour le obtenir le dopage désiré.

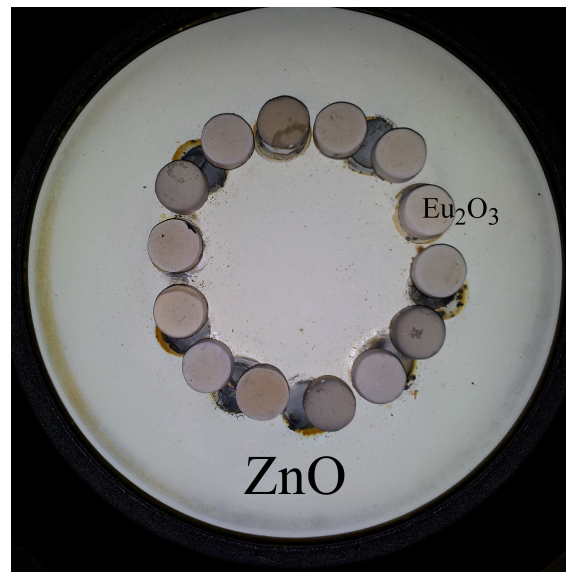


Figure 2.2: Vue de dessus d'une cible d'oxyde de zinc (blanc) sur laquelle sont disposées en cercle, des pastilles d'oxyde d'euporium (beige foncé).

2.1.4 Traitements thermiques *ex situ*

Les films de ZnO dopé, après dépôt, ont été traités thermiquement suivant deux processus dits «classique» et «rapide».

Les traitements thermiques dit «classiques» ou CTA (Conventional Thermal Annealing) des films de ZnO dopé ont été effectués dans un four dont les températures peuvent atteindre 1373 K. L'atmosphère au sein du four peut être variable mais pour la plupart des recuits, c'est l'azote qui a été utilisé avec une pression de 50 Pa. La montée en température au sein du support en quartz se fait entre 5 et 13 min suivant la température consignée (773 K et 1173 K, respectivement).

Le traitement thermique dit «rapide» ou RTA (Rapid Thermal Annealing) est une technique de recuit qui permet des montées en température plus rapides qu'avec le traitement CTA ($40 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le CTA). Des recuits de courtes durées peuvent être donc envisagés. Le four employé pour les recuits RTA est le modèle AS-ONE de la société ANNEALSYS. Il s'agit d'un four à lampes pouvant atteindre des températures allant jusqu'à 1373 K. L'atmosphère dans l'enceinte du four est contrôlée pour obtenir une atmosphère d'azote à pression atmosphérique.

Aussi, il existe une différence significative lors du refroidissement pour les deux types de traitements thermiques. Dans le premier cas (CTA), le refroidissement se fait à une vitesse de $5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour les recuits RTA, le refroidissement se fait par un circuit d'eau qui entraîne une

chute plus rapide de la température du film lorsque les lampes sont éteintes. Cette vitesse est de $10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2 Techniques de caractérisation des films minces

Après l'élaboration des films, un certain nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser leurs propriétés chimiques, structurales, optiques et électriques. Toutes les techniques de caractérisations évoquées ci-après sont disponibles au laboratoire CIMAP. Seules, trois d'entre elles, ont fait l'objet de collaborations avec d'autres équipes de recherche que nous citerons le cas échéant.

2.2.1 Analyse de la composition chimique

La composition chimique des films de ZnO dopé est une donnée importante car elle nous renseigne sur la stoechiométrie et la quantité de dopants que l'on a pu introduire dans la matrice. Cette mesure du taux de dopage peut se faire à l'aide de plusieurs techniques plus ou moins précises. Dans notre étude, nous avons utilisé les techniques d'analyse spectroscopique dispersive en énergie des rayons X ou EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) et de Spectrométrie Photoélectronique X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry). Chacune de ces techniques possède des limites de détection en énergie et en concentration. La technique EDX est assez limitée. En effet, même si la gamme d'éléments détectables va du sodium jusqu'à l'uranium, pour les éléments légers tel que l'oxygène, les incertitudes sont assez importantes et rend la mesure assez peu fiable. De plus, à partir d'une analyse EDX, la détection est efficace pour un taux atomique supérieur à 1 % avec une incertitude de l'ordre de 10 %. Il est possible de confirmer la teneur en éléments légers par la technique RBS. En effet, les limites de détection par cette technique sont plus poussées que pour l'EDX et peuvent atteindre le dixième de pourcent. La gamme d'éléments analysables est aussi plus large (de l'hélium jusqu'à l'uranium). Avec la technique d'analyses XPS, nous pouvons remonter à la teneur de chaque élément chimique composant le film pour une limite de détection de 0,1 %. Le spectre en éléments chimiques analysables est aussi large que celui de la RBS en intégrant l'hydrogène. Le fait de disposer de plusieurs techniques d'analyses chimiques a permis de s'assurer des bonnes valeurs des taux de dopage. Nous allons dans ce qui suit expliciter chacune de ces techniques.

2.2.1.1 Analyse spectroscopique en énergie des rayons X (EDX)

La spectroscopie EDX est une approche qui permet de connaître la composition d'un échantillon en utilisant les rayons X émis suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

L'EDX est un dispositif généralement couplé avec un microscope électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET). Le MEB utilise un faisceau d'électrons d'énergie fixée par la tension d'accélération. Cette tension varie entre quelques volts à plusieurs dizaines de kilovolts.

En pénétrant dans l'échantillon, ces électrons entrent en interaction avec la matière. Ces interactions sont de différentes natures. Ces dernières peuvent être «élastiques» ou «inélastiques». La production de rayons X a pour origine une ionisation (interaction inélastique) des atomes de l'échantillon. Le réarrangement de la structure électronique et le retour des atomes dans leur état fondamental, produit des rayons X (Figure 2.3). Les énergies de ces rayons X sont caractéristiques de l'atome en question.

Pour nommer ces transitions, nous suivons la nomenclature suivante : K_{α_1} . La lettre K nomme le niveau dans lequel il manque un électron. La lettre grecque donne la différence du nombre de couches dans la transition. Par exemple, la lettre α correspond à une transition entre le niveau L vers le niveau K ou du niveau M vers le niveau L. Dans le Tableau 2.3, nous avons synthétisé la correspondance entre la lettre grecque et la différence du nombre quantique principal Δn (différence entre niveaux).

Le dernier chiffre classe de manière décroissante en énergie, plusieurs transitions ayant le même K_{α} .

Lettre grecque	α	β	γ	...
Δn	1	2	3	...

Tableau 2.3: Indexation du nombre de couches par lettre grecque.

Les spectres EDX sont traités par le logiciel INCA d'Oxford Instrument. Cependant, le traitement informatique du logiciel INCA est imparfait car il considère que l'objet étudié est un objet massif et non de taille nanométrique. Ceci s'exprime par le fait que lorsque la poire d'interactions atteint une profondeur supérieure à l'épaisseur du film, il apparaît sur le spectre EDX le ou les pics correspondant aux éléments du substrat. Ceci induit un calcul erroné du pourcentage atomique des éléments présents dans le film, même en ne sélectionnant pas les pics du substrat dans le calcul. Aussi, plus l'élément est léger, plus l'erreur est importante allant jusqu'à rendre la mesure aberrante. Pour palier ce défaut, les échantillons ont été mesurés par analyse EDX avec des épaisseurs de films de l'ordre du micron et avec une valeur de tension la plus faible possible (15 kV). Ces conditions sont nécessaires pour limiter la contribution du substrat

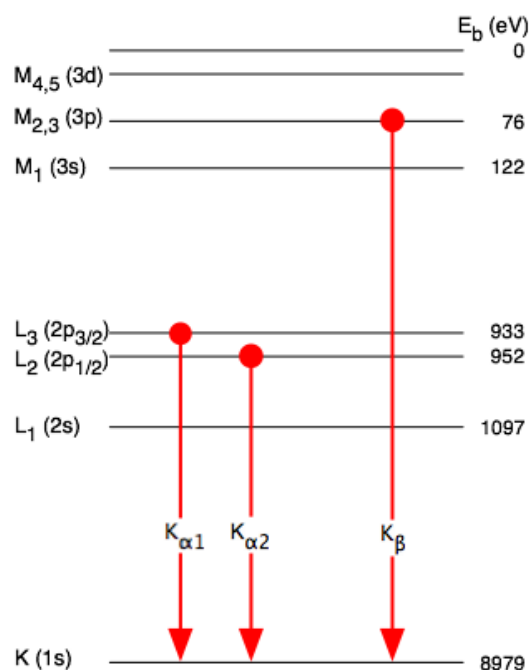


Figure 2.3: Schéma montrant la réorganisation de la structure électronique conduisant à l'émission de rayons X avec la nomenclature associée.

sur les mesures.

2.2.1.2 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Pour palier les limites de détection de l'EDX (efficacité de détection faible pour les éléments légers et concentration limite importante : 1 %), la technique RBS est une alternative intéressante. Pour sonder la matière, la technique RBS utilise des cations accélérés via une différence de potentiel. Cette technique est non destructive et se base sur l'interaction électrostatique entre le noyau des atomes cibles et l'ion incident. D'ailleurs, c'est en 1909 que Geiger et Marsden (sous la direction de Rutherford) démontrèrent l'existence du noyau atomique par ce phénomène de répulsion électrostatique entre le noyau et une particule α (alias He^{2+}) [14].

La rétrodiffusion des ions incidents (Figure 2.4) induit une modification de leurs énergies cinétiques. Cette variation est liée à la nature chimique de l'échantillon, à l'angle de rétrodiffusion, à la nature du projectile ainsi qu'à son énergie cinétique initiale. L'énergie cinétique de la particule α en sortie est calculée par :

$$E_{sortie} = E_0 \frac{\sqrt{m^2 - m_{He}^2 \sin^2 \theta} + m_{He} \cos \theta}{m_{He} + m} \quad (2.4)$$

Où E_0 est l'énergie de l'ion, m est la masse de l'atome cible, m_{He} la masse de l'ion He^{2+} et θ , l'angle complémentaire entre le faisceau et le détecteur.

Le montage expérimental du système RBS employé par M. Jacques PERRIERE de l'institut des NanoSciences de Paris (INSP) avec qui nous avons collaboré dans le cadre de ce travail, est le suivant : un faisceau d'ions He^{2+} est accéléré par un accélérateur de type Van de Graaff, pour atteindre une énergie cinétique de 2 MeV. L'angle de rétrodiffusion θ choisi est de 165° .

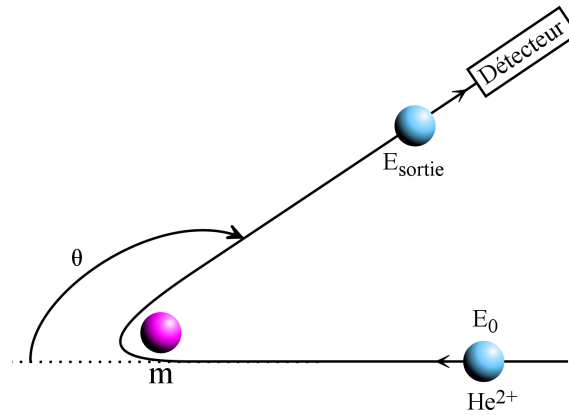


Figure 2.4: Schéma représentant le phénomène de rétrodiffusion d'une particule α par un noyau cible.

La Figure 2.5 montre un exemple de spectre RBS. Les informations utiles d'un pic RBS sont sa largeur et son intensité. La largeur d'un pic nous renseigne sur l'épaisseur du matériau contenant l'atome en question. Son intensité nous indique la concentration de l'élément modulé par la section efficace de rétrodiffusion de Rutherford. Cette section efficace est donnée par la Relation 2.5.

$$\sigma(\theta) = \frac{Z_{cible} Z_{He} e^2}{4E_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (2.5)$$

où Z_{cible} est le numéro atomique de l'atome cible, Z_{He} est le numéro atomique de l'ion hélium (en l'occurrence égal à 2). E_0 est l'énergie de la particule α et θ , l'angle de rétrodiffusion.

L'avantage majeur de cette technique est qu'elle permet de tracer un profil de composition en fonction de la profondeur. Sur notre exemple, nous voyons que le dopage en europium n'est pas homogène à partir de l'interface substrat-film jusqu'à la surface. Ceci s'observe par une intensité du pic RBS correspondant à l'euporium, non constante avec l'énergie. Notons que les particules

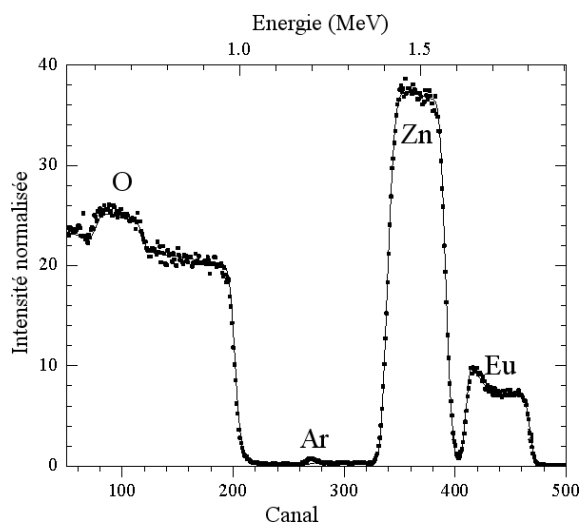


Figure 2.5: Exemple d'un spectre RBS d'un échantillon de ZnO dopé à l'euphium.

rétrodiffusées à la surface de l'échantillon sont plus énergétiques et donc apparaissent sur des canaux du détecteurs d'énergies plus élevées (droite du pic). L'interface substrat-film apparait pour des particules dont l'énergie est plus faible et donc ils correspondent à des canaux de plus basses énergies (gauche du pic). Les profils de concentration ont été obtenus à partir du code RUMP.

2.2.1.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X est une technique basée sur l'extraction d'électrons de l'échantillon sous rayonnement X. Les électrons extraits sont alors détectés pour déduire leurs énergies cinétiques. La quantité qui nous intéresse dans cette mesure est l'énergie de liaison des électrons extraits. Pour cela, nous utilisons la relation :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (2.6)$$

où E_L est l'énergie de liaison de l'électron ; $h\nu$ est l'énergie des rayons X incidents et E_c l'énergie cinétique de l'électron détecté.

Cette technique permet principalement de déterminer la composition chimique du matériau à la surface de l'échantillon. La position d'un pic XPS renseigne sur la valence de l'élément chimique mais aussi sur l'environnement chimique de celui-ci. Le dispositif XPS utilisé est le spectromètre Kalpha de THERMOFISCHER Scientific (Figure 2.6) avec la collaboration de Mme Christine LABRUGERE de l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

(ICMCB). L'échantillon est placé dans une enceinte dont le vide atteint est de l'ordre de 10^{-6} Pa. L'échantillon est irradié par un flux de photons d'énergie de 1486,6 eV (K_{α} de l'aluminium). La surface du spot est un disque de l'ordre de 200 μm de diamètre. Pour analyser l'échantillon en profondeur, le film est soumis à un faisceau d'ions argon positivement chargés pour ainsi éroder le film. Les acquisitions de spectres plus ou moins résolus ont été effectuées avec des énergies de passages à travers l'analyseur de 200 eV (pour la basse résolution) et de 50 eV (pour la haute résolution). La calibration en énergie est faite à partir de l'émission du carbone (orbitale 1s) à 284 eV. Le pas en haute résolution est de $0,2 \pm 0,1$ eV. La technique de mesure XPS est capable de déterminer efficacement un élément pour des pourcentages atomiques de l'ordre de 0,1 %. En général, en surface, l'échantillon capte le carbone de l'air ce qui explique la présence systématique d'un pic à 285 eV. C'est pour cela que l'on retire cette fine couche à partir du faisceau d'ion argon.

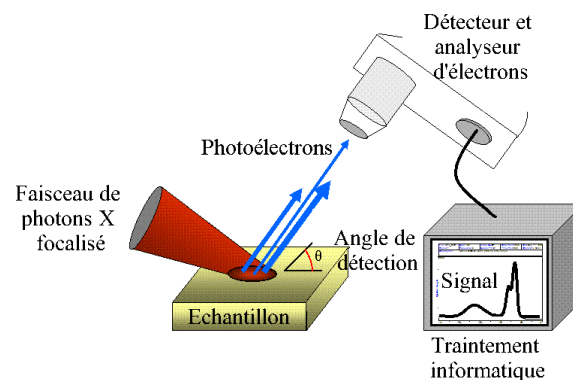


Figure 2.6: Schéma de montage du dispositif XPS.

2.2.2 Caractérisations structurales

2.2.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de mesure qui permet l'identification et la détermination des structures cristallines présentes dans un matériau. En effet, lorsque la matière présente un ordre à grande distance (structure cristallisée et non amorphe), les rayons X peuvent interagir avec le cristal par un phénomène de diffraction. La diffraction des rayons X par un cristal est soumise à conditions. La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg [15] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (2.7)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire avec h, k et l , les indices de Miller ; θ est le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (raie K_α du cuivre, 0,154 nm) (Figure 2.7).

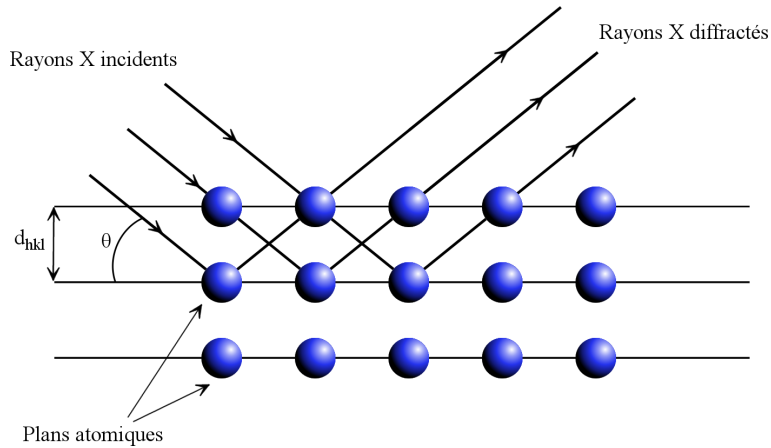


Figure 2.7: Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.

La distance interréticulaire dans le cas d'une maille hexagonale (structure du ZnO) suit la relation 2.8 :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + (l^2(a/c)^2)}} \quad (2.8)$$

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO MD dont le rayonnement est produit par un tube à rayons X dont l'anode est composée de cuivre.

Sur cet appareil, il y a deux géométries de mesures possibles. Nous avons la géométrie ω - 2θ et la géométrie θ - 2θ . La géométrie ω - 2θ ou en «incidence rasante» correspond à une faible valeur de l'angle d'incidence ω égale à $0,5^\circ$. ω reste fixe durant tout le balayage du détecteur. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de limiter la profondeur de pénétration du faisceau et par conséquent, l'apparition du pic correspondant au substrat sur les diagrammes de diffraction. En géométrie θ - 2θ (Bragg-Brentano), la source se meut en même temps que le détecteur. Cette configuration permet par exemple de confirmer la texturation du film suivant une certaine direction. Elle permet également de calculer la taille moyenne des grains composant le film cristallisé.

La taille moyenne des grains est déterminée par la formule de Scherrer :

$$T = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (2.9)$$

où FWHM est la largeur à mi hauteur du pic soustraite de la part instrumentale. L'élargissement instrumental est calculé par : $0,07 + 0,15/\cos\theta$, θ étant le demi-angle correspondant à la réflexion considérée.

2.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique d'imagerie qui est très utile sur bien des points de vue. En effet, la résolution de cet instrument peut atteindre l'échelle atomique par imagerie interférentielle. Cette technique témoigne de la dualité onde-corpuscule de l'électron dont l'extension spatiale est donnée par la longueur d'onde de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (2.10)$$

En MET, nous pouvons déterminer le type de croissance des films minces (épitaxiale, colonnaire etc. . .), l'épaisseur ainsi que la structure atomique des films observés. Pour l'observation des films, nous avons utilisé le microscope JEOL 2010F qui est équipé d'un système EDX permettant aussi de réaliser des analyses chimiques sur les lames minces.

Pour ce microscope, les électrons sont émis par une source à effet de champ (FEG) constitué d'une pointe nanométrique de tungstène. Dès leur sortie, les électrons sont accélérés jusqu'à atteindre une énergie de 200 keV. Le faisceau est guidé dans la colonne sous vide, par un système de lentilles électromagnétiques vers l'échantillon. Puisque nous travaillons en transmission, la zone observable doit avoir une épaisseur inférieure à 100 nm pour limiter l'absorption des électrons par l'échantillon.

Le MET possède deux modes d'observations (Figure 2.8) : le mode image et le mode diffraction. Le mode image permet une visualisation de l'échantillon à différents grossissements et les contrastes sont régis par l'épaisseur, les conditions de Bragg et la nature chimique des atomes observés. Le mode diffraction quant à lui, utilise le caractère ondulatoire des électrons accélérés et met en évidence les phénomènes de diffraction des électrons par les plans atomiques de l'échantillon. Chaque réflexion sur la figure de diffraction correspond à un nœud du réseau réciproque ou à une famille de plans (hkl) du réseau direct de la structure du matériau.

En mode image, nous avons le mode «champ clair» et le mode «champ sombre». Pour obtenir l'un ou l'autre de ces modes, un diaphragme de contraste sélectionne dans le plan focal

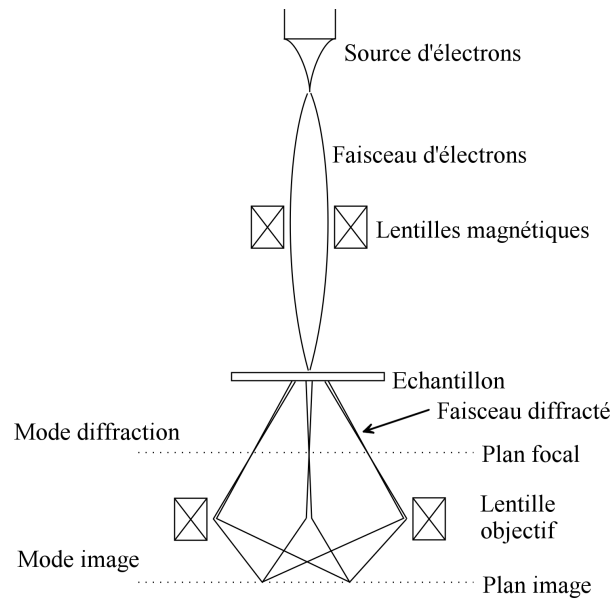


Figure 2.8: Coupe schématique montrant la structure d'un MET avec la position du plan focal du mode diffraction et du plan image du mode image.

de la lentille objectif, un ou plusieurs des faisceaux d'électrons ayant traversé l'échantillon. Le mode «champ clair» utilise le faisceau transmis. La Figure 2.9a présente un exemple d'image en «champ clair» pour un film de ZnO sur un substrat de silicium.

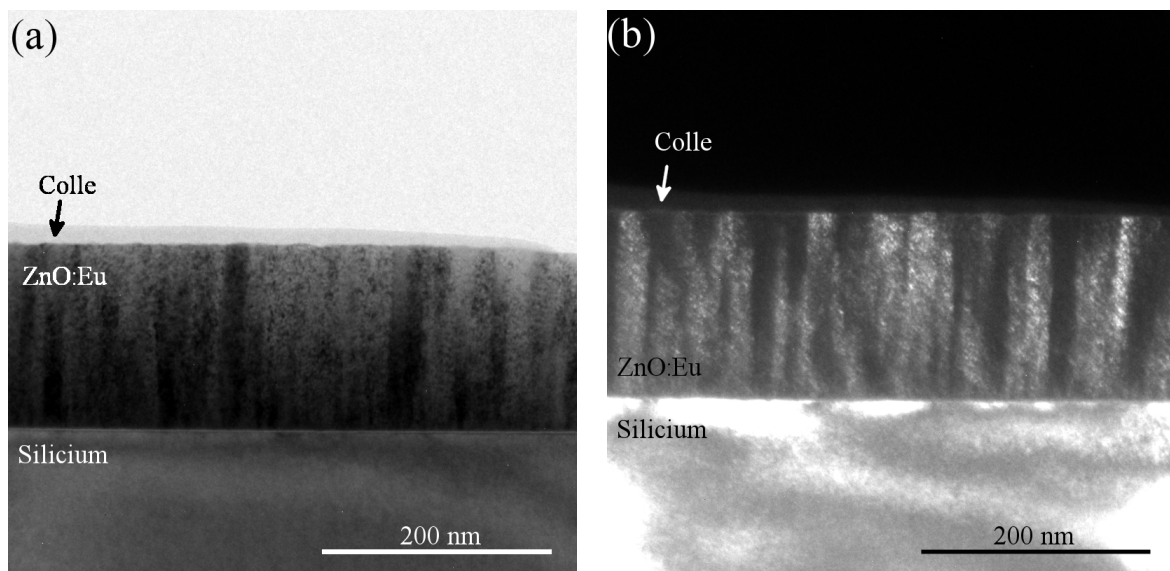


Figure 2.9: Images en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un film de ZnO déposé sur un substrat de silicium.

Le mode «champ sombre» utilise un des faisceaux diffractés par l'échantillon. Cela nous permet de visualiser (zones claires) dans le plan image, les parties de l'échantillon qui diffractent suivant les plans (hkl) sélectionnés par le diaphragme dans le plan focal. Sur l'image de la Figure 2.9b, seules les parties du film ayant diffracté suivant les plans (001) du ZnO paraissent claires. A partir de cette image, il est possible de mesurer par exemple, la taille des grains composant le film. En sélectionnant dans le plan focal la réflexion correspondant à une direction privilégiée de croissance du film, on peut ainsi mettre en évidence un phénomène de texturation du film. Une majeure partie du film sera alors «éclairée».

Enfin, il y a également le mode haute résolution qui permet, à très fort grandissement, de visualiser les plans atomiques des cristaux par imagerie interférentielle. Il s'agit d'interférences entre le faisceau transmis avec une ou plusieurs autres réflexions du plan focal.

Pour obtenir une épaisseur de la lame mince de l'ordre de 100 nm pouvant être exploitable au MET, l'échantillon ayant une épaisseur initiale d'environ 300 μm va subir plusieurs étapes de préparation. En premier lieu, l'échantillon qui se présente souvent sous la forme d'un carré de 10 \times 10 mm² va être découpé en une lame de 2 mm de large. Dans notre cas, il est nécessaire d'ajouter une autre lame de 2 mm pour maintenir le tout dans une fourchette en laiton. Il est donc possible d'observer sur un même échantillon MET deux films différents. Les deux lames de 2 mm de large vont être collées de telle sorte que les films soient face contre face avec une colle de type ARALDITE. Le tout est ensuite inséré dans une fourchette en laiton évidée. L'ensemble est introduit puis collé dans un cylindre creux en laiton avant d'être placé dans une étuve durant une heure à 353 K. Après cette étape, le tube est découpé en rondelles de 300 μm d'épaisseur. Ces rondelles sont ensuite rodées mécaniquement avec une pâte diamantée dont la taille des grains peut varier suivant la vitesse d'amincissement voulue. Dès que l'épaisseur de la pastille atteint 100 μm , elle va ensuite subir un rodage à partir d'un DIMPLER (modèle 656 de GATAN). Cette nouvelle abrasion mécanique s'exerce sur les deux faces sous la forme d'une calotte sphérique pour atteindre une épaisseur au centre des calottes de 10 μm . Arrivés à ce stade, les échantillons MET sont amincis ioniquement par deux faisceaux obliques d'ions argon accélérés avec une tension de 5 kV (appareil PIPS modèle 691 de chez GATAN). Dès que l'échantillon est percé, l'observation au MET est possible sur le pourtour du trou.

Lors des observations au MET, les images sont numérisées et le traitement informatique se fait à partir du logiciel DIGITAL MICROGRAPH de GATAN. Ce dernier nous permet par exemple de déterminer la structure cristalline par l'utilisation de transformées de Fourier sur des images en mode haute résolution montrant des familles de plans atomiques (Figure 2.10a). La transformée de Fourier (Figure 2.10b) est une représentation de l'espace réciproque. Le logiciel permet

de sélectionner une région de l'image et de calculer sa transformée de Fourier. Cette dernière laisse apparaître une figure très voisine de celle obtenue par diffraction électronique pour peu que la région sélectionnée présente des périodicités. Les différents points sur la transformée de Fourier indiquent tous les plans réticulaires présents dans la zone sélectionnée. Une analyse analogue à celle de l'indexation des figures de diffraction électronique permet une indexation des différents plans atomiques correspondants et donc une détermination des structures observées dans la région d'intérêt.

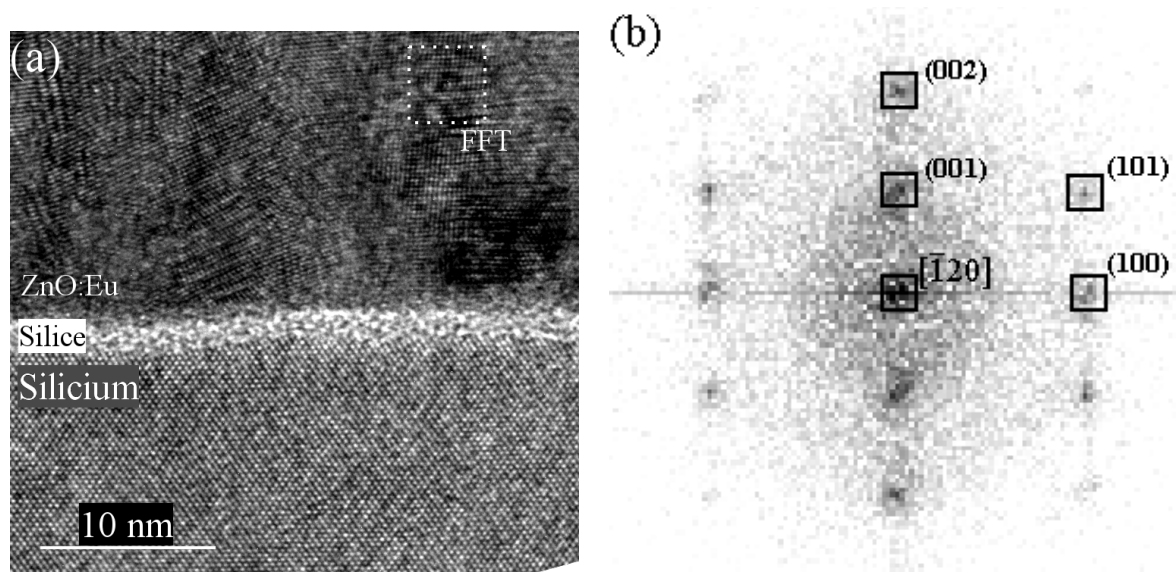


Figure 2.10: (a) Image en haute résolution d'un film de ZnO:Eu au niveau de l'interface film/substrat. (b) La transformée de Fourier de la zone délimitée en pointillés blanc sur l'image.

2.2.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est un type de microscopie qui permet de caractériser la topographie de surface d'un échantillon. Pour cela, cette technique exploite l'interaction qui existe entre les atomes de surface de l'échantillon avec les atomes situés en bout de la pointe de l'appareil. Cette pointe balaie des surfaces pouvant aller de quelques nanomètres jusqu'à quelques microns de côté. Il existe trois types de mesures possibles :

- le mode contact
- le mode *tapping*
- le mode non contact

Dans ce qui nous présenterons, les mesures ont été effectuées à partir du mode *tapping*. Ce mode consiste à faire vibrer le support de pointe à sa fréquence de résonance (de l'ordre de quelques kHz). Lorsque la pointe se rapproche de la surface de l'échantillon, la fréquence de résonance varie et l'amplitude d'oscillation tend à diminuer. La mesure de cette atténuation d'oscillation donne une indication sur la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon.

Pour mesurer ces variations d'amplitude d'oscillation, nous avons utilisé le dispositif présenté en Figure 2.11.

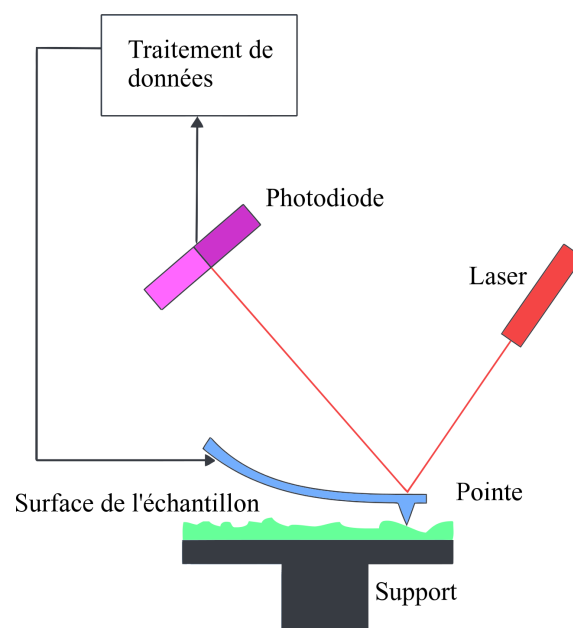


Figure 2.11: Schéma d'un dispositif de microscopie à force atomique.

Nous envoyons sur la pointe, un faisceau laser dont la partie réfléchiée est dirigée au centre d'une photodiode sectionnée en quatre parties. Ceci permet de détecter les variations d'intensité lumineuse à la fois en x (axe horizontal) et en y (axe vertical). Durant le balayage de la pointe sur la surface, la lumière du laser est réfléchiée sur la photodiode en un point de coordonnées (x,y) . La position de ce point est liée à l'importance de la déflexion du faisceau laser et donc à la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Durant notre étude, les films de ZnO dopé ont été analysés avec le microscope NANOSCOPE III de DIGITAL INSTRUMENT. Le traitement des images a été mené à l'aide du logiciel NANOSCOPE de BRUKER.

2.2.3 Propriétés optiques

Le ZnO est un oxyde transparent conducteur. Ses propriétés optiques sont primordiales pour une éventuelle utilisation dans la fabrication de diodes électroluminescentes. Dans nos différentes études, les propriétés optiques qui nous intéressent sont celles données par ellipsométrie spectroscopique et par photoluminescence d'émission et d'excitation.

2.2.3.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation qui permet de connaître notamment l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et l'épaisseur d'un film tant que celui-ci est transparent sur une certaine gamme de longueur d'onde. Un système ellipsométrique est composé d'une source de lumière polarisée rectilignement (source non polarisée + polariseur), d'un analyseur qui détecte l'état de polarisation dans lequel se trouve la lumière réfléchie et enfin un sélecteur de longueur d'onde couplé à un détecteur (Figure 2.12).

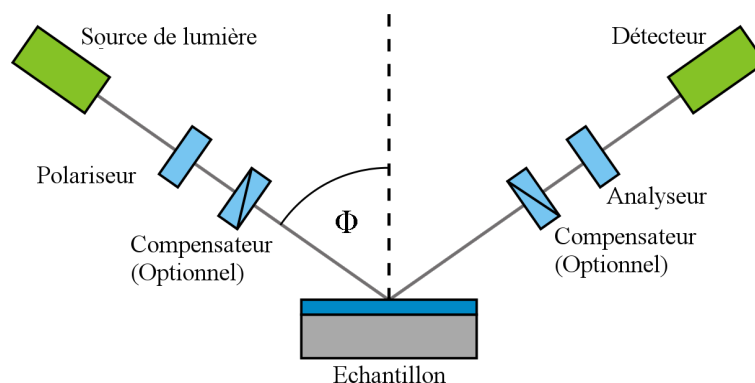


Figure 2.12: Schéma du montage d'un système d'ellipsométrie spectroscopique.

Le principe physique pour ce type de mesure est basé sur le changement de polarisation de la lumière à la réflexion ainsi que sur la variation de l'intensité lumineuse réfléchie par le film. La lumière polarisée peut être décrite de manière matricielle avec la matrice de Jones (relation 2.11) :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_p = E_0 \\ E_s = E_0 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

où E_p est la composante parallèle au plan d'incidence et E_s , la composante perpendiculaire au plan d'incidence (s pour perpendiculaire ou *senkrecht* en allemand).

Pour connaître le champ électrique détecté par l'ensemble analyseur+détecteur, nous utilisons la matrice de Jones qui tient compte des modifications en norme et en direction du champ électrique de la lumière. Les matrices 2.12, 2.13, 2.14 et 2.15 décrivent les variations de polarisation à chaque passage dans ces appareils :

- Matrice de Jones liée au polariseur

$$\begin{bmatrix} \cos P & \sin P \\ -\sin P & \cos P \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

- Matrice de Jones liée à la réflexion de la lumière sur l'échantillon

$$\begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

- Matrice de Jones liée à l'analyseur

$$\begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

- Matrice de Jones liée au modulateur de phase

$$\begin{bmatrix} \exp(ja \sin \omega t) & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

où P , est l'angle entre le polariseur et la verticale (axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon), r_p et r_s respectivement les coefficients de réflexions liés aux composantes parallèle et perpendiculaire, A l'angle entre la verticale et l'analyseur, $a = \frac{QV_m}{\lambda}$, Q est une constante dépendant du matériau, V_m est la tension d'excitation du matériau du modulateur et λ , la longueur d'onde du rayonnement traversant le modulateur.

Les coefficients r_p et r_s décrivent le rapport des amplitudes des composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique à la réflexion. Ces variations sont corrélées aux indices complexes N des deux cotés des dioptrés (air-film et fil-substrat pour un film homogène) par les relations 2.16 et 2.17.

$$r_p = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2} \quad (2.16)$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} \quad (2.17)$$

Ces relations sont appelées relations de Fresnel. N_1 et N_2 sont les indices de réfraction complexes des matériaux 1 et 2 respectivement. N_1 et N_2 sont reliés par la loi de Snell-Descartes :

$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2 \quad (2.18)$$

Lorsque N est une grandeur complexe, cela signifie que l'indice tient compte de l'absorption de la lumière par le milieu. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$N = n + ik \quad (2.19)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu considéré et k , l'indice d'extinction du milieu. k est lié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.20)$$

Le champ électrique détecté sera le produit de toutes les matrices de Jones par le vecteur \vec{E} . L'intensité reçue peut se mettre sous la forme suivante :

$$I = I_0 + I_c \cos \delta(t) + I_s \sin \delta(t) \quad (2.21)$$

où

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{B} &= 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(P-M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) \\ &\quad \sin 2A \cos \Delta \cos 2(P-M) \sin 2\Psi \sin 2M \\ \frac{I_c}{B} &= \sin 2(P-M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \\ \frac{I_s}{B} &= \sin 2(P-M) (\cos 2\Psi - \cos 2A) \sin 2M + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta \\ B &= \frac{E_0^2}{4|r_p^2 + r_s^2|} \end{aligned} \quad (2.22)$$

M est l'angle entre le modulateur et la verticale. Les angles Ψ et Δ sont les deux paramètres ellipsométriques. L'angle Ψ est défini par :

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.23)$$

L'angle Δ , quant à lui, est défini comme étant le déphasage à la réflexion. C'est à partir de ces deux paramètres que nous pouvons déduire l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du film. Le dispositif expérimental qui a permis la mesure de ces deux paramètres est l'ellipsomètre UVISEL de JOBIN-YVON à modulation de phase. Dans la configuration utilisée, l'angle entre

le faisceau lumineux et la normale au plan de l'échantillon est de $66,2^\circ$. L'angle du polariseur P est de 45° , l'angle du modulateur est de 0° et l'angle de l'analyseur A est de 45° . La gamme spectrale explorée est située entre 1,5 et 5 eV.

De plus, les indices obtenus par la mesure ne correspondent pas aux indices du film mais aux indices effectifs relatifs au mélange substrat-film-air. Pour cela, nous devons simuler les indices optiques du film avec un modèle tenant compte du substrat, de l'épaisseur et de la structure du film. La modélisation du film a été effectuée par le logiciel de simulation DELTAPSI2 de JOBIN-YVON. Ce logiciel permet de simuler en fonction de l'énergie du photon, les indices n et k à partir d'un modèle de dispersion.

Lors de cette thèse, le modèle de simulation qui a été exploité pour décrire l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du film est le modèle «New Amorphous». Ce modèle dérive de celui de Fohouri et Bloomer [16]. L'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption s'expriment (en fonction de l'énergie E) de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} k(E) = 0 & \text{si } E < E_g \\ k(E) = \frac{4\pi E}{hc} \sum_1^i \frac{f_j(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + \Gamma_j^2} & \text{si } E > E_g \\ n(E) = n_\infty + \sum_1^i \frac{B(E - E_g) + C}{(E - E_g)^2 + \Gamma_j^2} & \\ B = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (E - E_g)^2] & \\ C = 2f_j\Gamma_j(E_j - E_g) & \end{array} \right. \quad (2.24)$$

où E_g , f_j , Γ_j , E_j et n_∞ sont des paramètres à accorder pour obtenir la loi de dispersion de notre matériau.

L'indice i donne l'ordre ou le nombre d'oscillateurs dans le matériau. En règle générale, nous avons utilisé le modèle «double new amorphous» ou un modèle à deux oscillateurs. Sur la Figure 2.13, nous avons présenté un exemple de mesure ellipsométrique représentant les intensités de la lumière polarisée suivant les axes perpendiculaire (I_S) et parallèle (I_P) du champ électrique en fonction de l'énergie du photon incident. Cet exemple a été réalisé sur un film de ZnO:Eu dont les oscillations dans le domaine du visible ont permis de déterminer l'épaisseur du film.

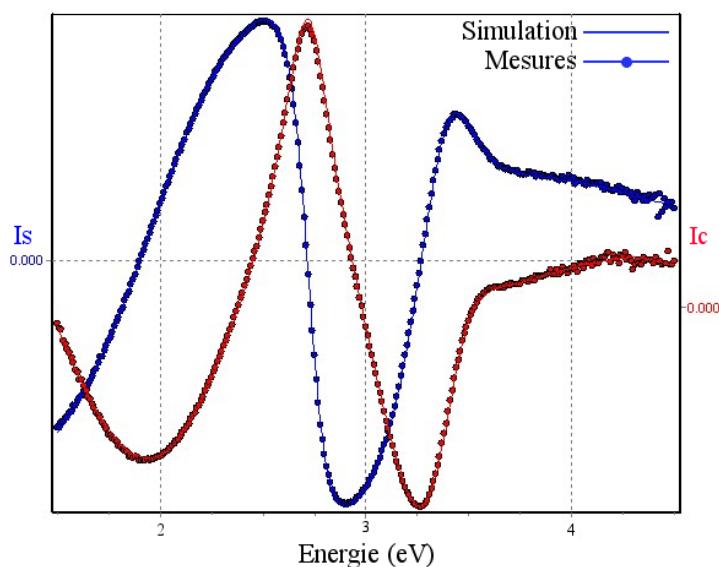


Figure 2.13: Exemple de mesure ellipsométrique où les points rouges (I_s) et bleus (I_p) sont les données expérimentales et les traits continus représentent la simulation.

2.2.3.2 Photoluminescence d'émission (PL) et d'excitation (PLE)

2.2.3.2.a Dispositifs de PL et PLE

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique fondamentale dans notre étude. Elle permet de vérifier que la terre rare émet bien sa luminescence caractéristique sous excitation optique. Elle donne également des informations sur les défauts de la matrice. Pour cela, la spectroscopie de photoluminescence utilise une source de lumière pour éclairer et exciter optiquement notre échantillon. Le film absorbe cette lumière et porte les électrons (de la matrice ou du dopant) vers un état excité. En revenant à l'état fondamental, des éléments émettent de la lumière (transitions radiatives) dont l'énergie est caractéristique de transitions appartenant soit aux terres rares soit à la matrice elle-même.

Le montage de photoluminescence utilisé est le FLUOROLOG de JOBIN-YVON du laboratoire CRISMAT. Ce dispositif dont une représentation schématique est présentée sur la Figure 2.14, est constitué d'une lampe Xenon d'une puissance de 450 W, d'une série de monochromateurs et d'un système d'amplification. L'avantage de ce système réside dans sa gamme de longueur d'onde assez large (de 200 à 1100 nm). Par ce dispositif, il est aussi possible de faire des mesures de photoluminescence d'excitation (PLE).

Le principe de la PLE est le suivant. A une longueur d'onde d'émission recherchée (par exemple : la transition à 615 nm de l'euprécium), nous balayons toute une plage de longueur

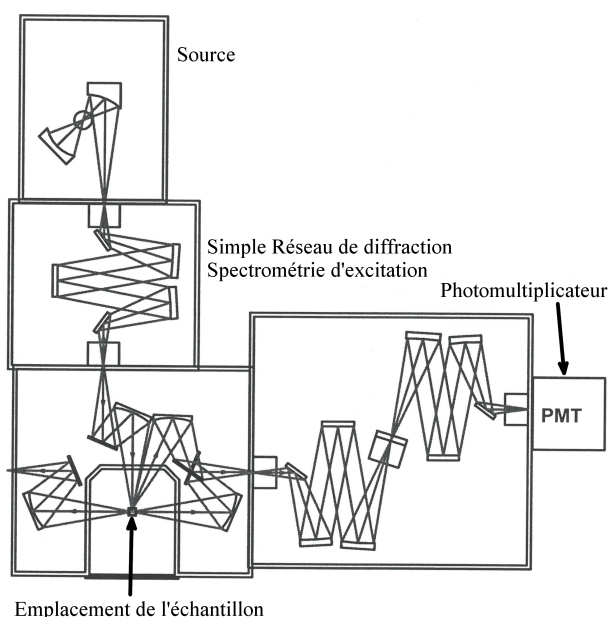


Figure 2.14: Schéma du dispositif de PL-PLE.

d'onde d'excitation provenant de la lampe sur le film et nous détectons l'intensité de luminescence émise à la longueur d'onde choisie (ex : 615 nm). Par ce biais, il est possible de savoir quelles sont les énergies favorables à la luminescence de la terre rare. Par cette méthode, il est également possible d'établir des mécanismes de transfert d'énergie entre la matrice et le dopant.

Sur les spectres de photoluminescence d'émission et d'excitation, il y a un effet lié au dispositif instrumental qui masque une partie du spectre. Le domaine spectral concerné correspond à une harmonique de la longueur d'onde d'émission (PLE) et d'excitation (PL). En effet, comme le dispositif de sélection de longueur d'onde est composé de monochromateurs, ces monochromateurs laissent passer la longueur d'onde souhaitée mais aussi ses harmoniques. Ce dispositif ne possède pas de filtres qui empêcheraient l'apparition de ces harmoniques. Cela explique pourquoi les spectres seront incomplets au niveau des harmoniques de l'émission (PLE) et de l'excitation (PL).

Aussi, il existe une contrainte imposée par l'épaisseur de l'échantillon à analyser. En effet, une trop forte épaisseur du film fait apparaître sur les spectres un phénomène d'interférences. Ces dernières proviennent d'interférences de type Péro-Fabry. Les interférences de ces d'interférences sont inversement proportionnelles à l'épaisseur. Donc, si cette épaisseur est importante, cela entraîne une déformation du spectre perturbant ainsi toute analyse quantitative des pics en présence. Pour palier cette contrainte, nous avons dans la majorité des cas limité

l'épaisseur de nos films à 200 nm.

2.2.3.2.b Modélisation de l'atténuation de luminescence avec l'épaisseur

L'approche exposée ci-dessous consiste à pouvoir comparer les intensités des spectres de PL et de PLE obtenus pour différents films. Le formalisme qui suit est un modèle qui tient compte de plusieurs phénomènes qui limitent la luminescence de l'échantillon. L'atténuation de la luminescence s'opère suivant trois grands mécanismes. Il y a le phénomène de l'absorption de la lumière incidente par le matériau qui diffuse l'excitation dans tout le matériau. Le second mécanisme est un mécanisme d'absorption non plus de la lumière incidente mais de celle émise soit par le matrice ou bien le dopant. Enfin, le dernier mécanisme est d'origine purement optique provoqué par la réflexion du rayonnement à l'interface film-air (surface du film).

L'intérêt de tenir compte de ces effets limitant la luminescence vient du fait que chaque film est différent. L'indice de réfraction n'est pas constant suivant les conditions de dépôt et le coefficient d'absorption obéit aussi à cette règle. Mais le plus important réside dans la comparaison des intensités de luminescence entre des films d'épaisseurs différentes. En effet, la normalisation de l'intensité de photoluminescence par l'épaisseur donne parfois des résultats étonnants. Afin d'éviter de montrer des résultats incohérents, nous avons développé ce modèle pour corriger ces aberrations.

Avant tout, nous allons commencer par le mécanisme prépondérant sur la non linéarité des intensités PL ou PLE. Ce mécanisme est l'absorption du faisceau incident par le film. En effet, dans la Figure 2.15, nous avons un film non transparent à la lumière excitatrice. De ce fait, l'intensité perçue tout au long du parcours de la lumière n'est pas constante. L'intensité de la lumière incidente $I^{exc}(x)$ à la distance x de la surface du film, est donnée par la loi de Beer-Lambert (relation 2.25) :

$$I^{exc}(x) = I_0^{exc} e^{-\alpha_{exc}x} \quad (2.25)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident en $x=0$ (à la surface) et α_{exc} est le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) du matériau à la longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}).

De même, la luminescence issue d'un élément du film d'épaisseur élémentaire dx situé en x , produit une luminescence proportionnelle à $I^{exc}(x)$. Cependant, la luminescence émise peut être aussi absorbée par le film. Dans ce modèle, nous faisons l'hypothèse que la luminescence d'un élément dx se fait de manière isotrope dans toutes les directions.

La luminescence émise se propage suivant un angle θ avec l'axe normal au plan film-substrat. A partir de ce point, la lumière issue de l'élément dx peut prendre plusieurs chemins.

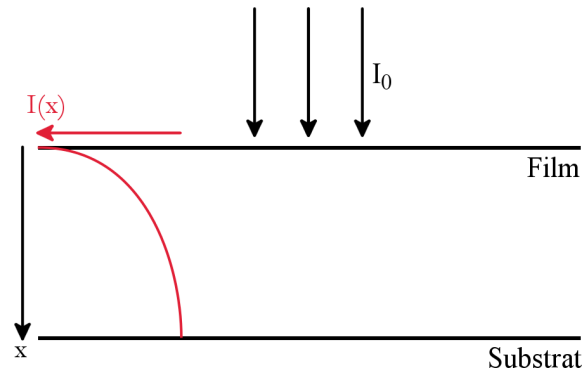


Figure 2.15: Illustration de la loi de Beer-Lambert à travers un film absorbant la lumière incidente.

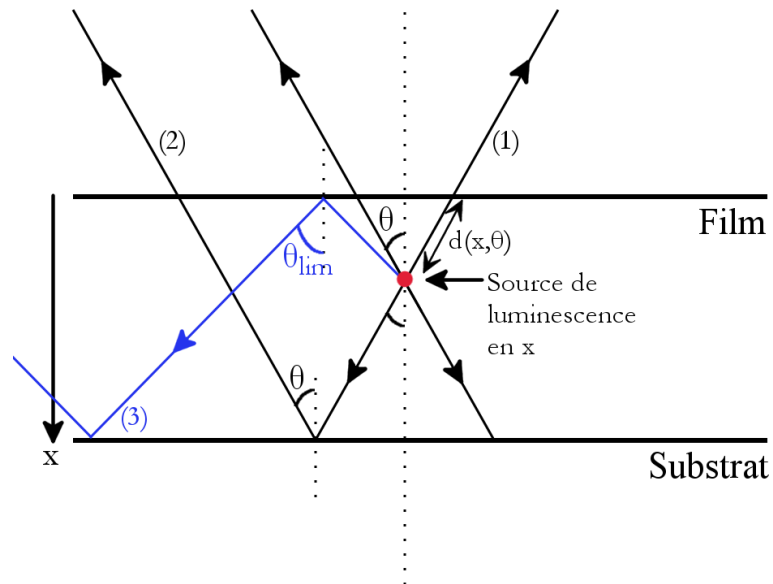


Figure 2.16: Illustration des différents parcours que peut prendre la luminescence émise par un élément dx du film : phénomène d'absorption de la luminescence émise (parcours (1) et (2)) suivant un angle θ et de réflexion totale (parcours (3)) de la luminescence suivant un angle θ_{lim} avec la normale au film-substrat.

Premièrement, les photons émis par l'élément dx (Figure 2.16) peuvent se propager vers la surface de manière directe (parcours (1)) et la distance parcourue d par le photon de longueur d'onde associée λ_{em} sera :

$$d = \frac{x}{\cos\theta} \quad (2.26)$$

Compte tenu de l'absorption de la luminescence par le film, l'intensité en sortie du film suivant l'angle θ pour une longueur d'onde d'émission λ_{em} émise par l'élément dx sera de :

$$d^2 I^{em}(x, \theta, \lambda_{em}) = I_0^{em} e^{-\alpha(\lambda_{em}) \frac{x}{\cos \theta}} \sin \theta d\theta dx \quad (2.27)$$

Ici, I_0^{em} est l'émission lumineuse produite par l'élément dx sans absorption. Cette intensité est proportionnelle au flux lumineux d'excitation $I^{exc}(x)$ et nous obtenons :

$$d^2 I^{em}(x, \theta, \lambda_{exc}, \lambda_{em}) \propto e^{-\alpha_{exc} x} e^{-\alpha(\lambda_{em}) \frac{x}{\cos \theta}} \sin \theta d\theta dx \quad (2.28)$$

Aussi, nous devons prendre en compte l'émission qui est dirigée vers le substrat (parcours (2)). La distance effective vue par le photon sera :

$$d = \frac{2e - x}{\cos \theta} \quad (2.29)$$

où e est l'épaisseur du film.

En sommant toutes les contributions angulaires, nous obtenons :

$$dI^{em}(x, \lambda_{exc}, \lambda_{em}) \propto \frac{1}{\pi} I_0^{exc} e^{-\alpha_{exc} x} \left(\int_0^{\theta_{lim}} e^{-\alpha(\lambda_{em}) \frac{x}{\cos \theta}} \sin \theta d\theta + \int_0^{\theta_{lim}} e^{-\alpha(\lambda_{em}) \frac{2e-x}{\cos \theta}} \sin \theta d\theta \right) \quad (2.30)$$

Les intégrales entre parenthèses ($F(x)$) ne trouvent pas de solutions analytiques. C'est pour quoi nous avons déterminé ces intégrales de manière numérique par le méthode de Romberg. De plus, dans ce modèle, nous supposons que le coefficient de réflexion est égale à 1 à l'interface film/substrat ce qui n'est pas rigoureusement exacte.

θ_{lim} est la valeur maximale que peut prendre l'angle d'émission de l'élément dx . Elle se détermine avec la notion d'angle limite à la réflexion totale par un dioptre (parcours (3)). Effectivement, pour une longueur d'onde d'émission λ_{em} donnée, l'indice de réfraction vaut $n(\lambda_{em})$. Par conséquent, l'angle limite de la réflexion totale θ_{lim} vaut :

$$\theta_{lim} = \arcsin \left(\frac{1}{n(\lambda_{em})} \right) \quad (2.31)$$

Finalement, la part de luminescence $\eta(\lambda_{exc}, \lambda_{em})$ émise par l'ensemble des éléments dx en fonction de la longueur d'onde d'émission est donnée par :

$$\eta(\lambda_{exc}, \lambda_{em}) = \frac{1}{e} \int_0^e dI^{em}(x, \lambda_{em}) dx \quad (2.32)$$

La Figure 2.17 présente un exemple d'influence de l'épaisseur sur le rendement de luminescence. Ce rendement a été calculé à partir d'un film de ZnO:Eu et pour un longueur d'onde

d'excitation de 270 nm. Nous remarquons que d'une part, ce rendement n'est pas constant avec l'épaisseur. Ceci permet de confirmer que l'épaisseur est un paramètre très influent sur le rendement de sortie de la luminescence. D'autre part, nous observons que ce rendement, pour une épaisseur donnée, varie avec la longueur d'onde d'émission. Cela entraîne donc une modification des spectres de PL et de PLE.

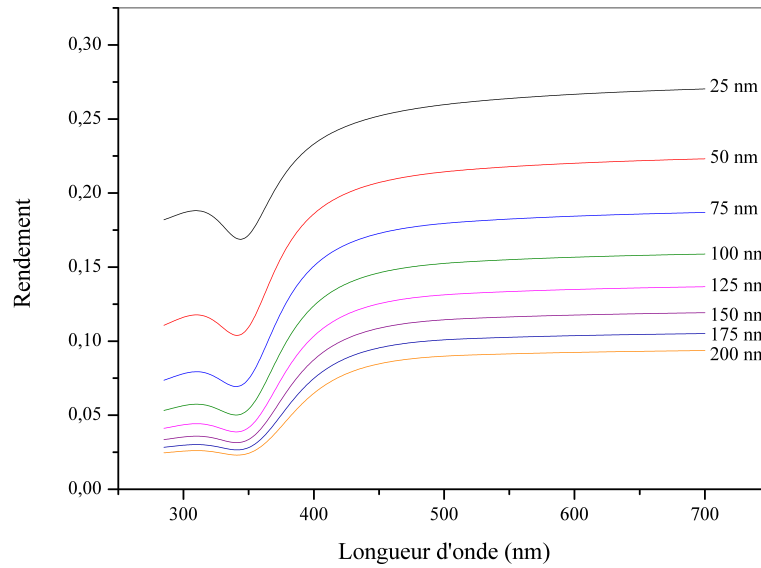


Figure 2.17: Exemple de rendement $\eta(\lambda_{exc}, \lambda_{em})$ pour différentes épaisseurs d'un film de ZnO:Eu.

Partant de ces corrections, nous pouvons estimer une épaisseur effective de luminescence. Cette épaisseur s'obtient en multipliant le rendement avec l'épaisseur totale. Elle représente la part du film qui produit une luminescence et qui ne sera pas perdue. Elle n'est pas linéairement proportionnelle à l'épaisseur totale. Par exemple, pour une épaisseur de 25 nm, seule 7 nm a une luminescence effective dans le visible et cette valeur est 25% plus faible dans l'UV. Pour une épaisseur totale de film de 200 nm, seule 19 nm émet réellement (visible). Au vu de ces résultats, il n'est pas utile de réaliser des dépôts ayant des épaisseurs trop importantes. Enfin, il est préférable malgré tout de comparer des spectres de PL ou de PLE de films ayant des épaisseurs valeurs d'épaisseurs voisines.

2.2.4 Propriétés électriques

Pour mesurer la conductivité électrique des films, nous avons utilisé une méthode de mesure bien connue qui s'appelle la méthode des «quatre pointes» à température ambiante (Figure

2.18). Le banc expérimental est composé d'un multimètre KEITHLEY (modèle 2000) et d'un générateur de courant KEITHLEY (modèle 224). La tension entre les pointes extrêmes est limitée à 30 V. Ce dispositif permet de mesurer de manière fiable des résistivités en deçà de $1000 \Omega \cdot cm$ pour des épaisseurs de films allant jusqu'à quelques microns.

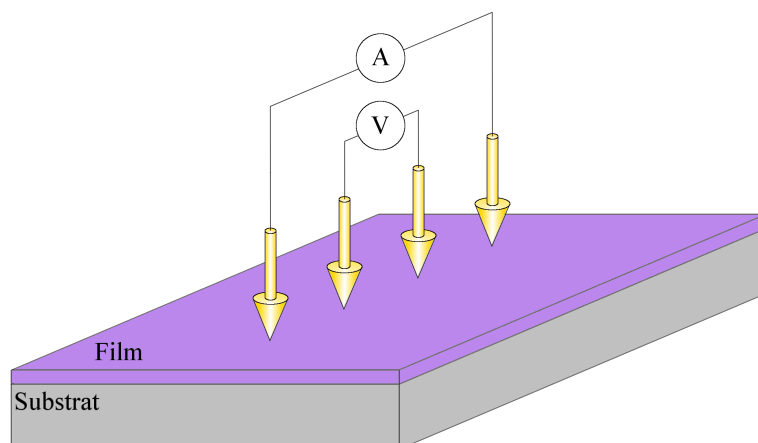


Figure 2.18: Montage de mesure de la conductivité par la méthode des quatre pointes pour un film mince.

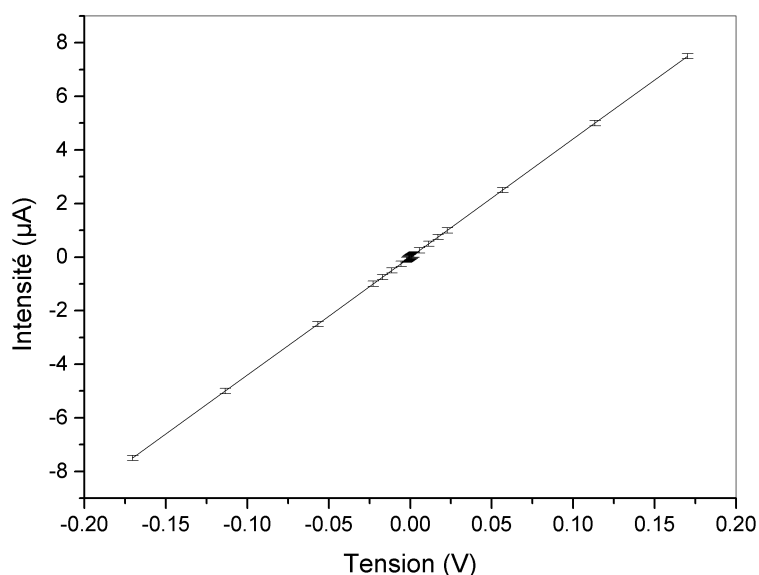


Figure 2.19: Caractéristique électrique $I(V)$ pour un film de ZnO.

Pour connaître la résistivité d'un film, nous traçons la caractéristique courant-tension $I(V)$ comme celle présentée sur la Figure 2.19. Pour chaque tension, nous mesurons l'intensité qui passe à travers les pointes extérieures. Si la caractéristique $I(V)$ est linéaire alors nous pouvons

déterminer la pente de la droite I/V. Avec la pente de la droite I(V) (rapport I/V), nous pouvons obtenir la conductivité du film par la formule suivante [17] avec e est l'épaisseur du film :

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{V} \frac{1}{e} \quad (2.33)$$

Bibliographie

- [1] W. Kern and K. K. Schuegraf, *1 - Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview*, in K. Seshan (ed.), *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)* (William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001), pp. 11–43
- [2] W. R. Grove, *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **142** (1852), pp. 87–101
- [3] Kaminsky, Manfred, *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces*, vol. 25 (Springer Berlin, 1965)
- [4] I. Wilson, *The topography of sputtered semiconductors*, Radiation Effects **18** (1973) (1-2), pp. 95–103
- [5] B. J. Stadler and A. Gopinath, *Magneto-optical garnet films made by reactive sputtering*, Magnetics, IEEE Transactions on **36** (2000) (6), pp. 3957–3961
- [6] T. Weber, J. Voigt and S. Lucas, *Coating a substrate with sputtering* (2001)
- [7] M. Fujihira and Y. Tanaka, *Providing bonding mask and electrodes with different sputtering rates, performing sputter process to pre-clean electrodes, connecting wires to electrodes of electronic circuit component* (1994)
- [8] I. Revel, *Simulation Monte Carlo des particules lourdes dans les décharges luminescentes*, Ph.D. thesis (1999)
- [9] H. Bethe, *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*, Ann. Phys. **397** (1930) (3), pp. 325–400
- [10] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada and T. Hirao, *Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms*, Applied Physics Letters **64** (1994) (21), pp. 2876–2878
- [11] P. Sigmund, *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*, Phys. Rev. **184** (1969) (2), pp. 383–416

- [12] C. Steinbrüchel, *A simple formula for low-energy sputtering yields*, Appl. Phys. A **36** (1985) (1), pp. 37–42
- [13] J. H. Kim and K. W. Chung, *Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering*, Journal of applied physics **83** (1998) (11), pp. 5831–5839
- [14] H. Geiger and E. Marsden, *On a Diffuse Reflection of the Formula-Particles*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **82** (1909) (557), pp. 495–500
- [15] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *The Reflection of X-rays by Crystals*, Proc. R. Soc. Lond. A **88** (1913) (605), pp. 428–438
- [16] A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Phys. Rev. B **34** (1986) (10), pp. 7018–7026
- [17] F. M. Smits, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, Bell System Technical Journal **37** (1958) (3), pp. 711–718

Étude du taux de dopage et des propriétés intrinsèques des films de ZnO dopé à l'euporium

Dans notre perspective d'élaborer un dispositif électroluminescent, l'euporium apporte la composante rouge d'une LED à émission blanche. C'est à partir de cette terre rare que nous avons dopé dans un premier temps, les films de ZnO. L'élaboration d'un film de ZnO:Eu dépend de plusieurs paramètres tels que la densité de puissance, la distance entre le substrat et la cible, la température de substrat etc. . . Le fait de faire varier certains de ces paramètres peut entraîner des modifications importantes sur les propriétés physicochimiques des films.

Dans ce chapitre, il sera présenté l'influence de ces différents paramètres de dépôts sur la teneur en euporium et leurs répercussions sur les propriétés structurales et optiques intrinsèques des films. Nous appelons propriétés optiques intrinsèques, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, l'énergie d'Urbach et le gap optique.

Dans notre étude, le taux de dopage en euporium est un paramètre important car sa valeur entraîne des déformations plus ou moins significatives de la matrice. Il peut aussi influencer l'intensité de luminescence : une augmentation de l'intensité a été observée avec une élévation du taux de dopage mais au delà d'un certain seuil, un phénomène d'extinction survient [1]. Afin de comprendre et de contrôler le taux de dopage en euporium, nous avons fait varier certains paramètres de dépôt tels que la densité de puissance, la température de substrat et la distance inter-électrodes.

3.1 Modification du taux de dopage par la variation de la densité de puissance

Un des paramètres de dépôt importants dans notre dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence, est la densité de puissance. Ce paramètre permet majoritairement de modifier

la cinétique de dépôt. Il permet en effet, d'imposer une certaine énergie cinétique aux ions composant le plasma. L'énergie cinétique est fournie aux ions par le champ électrique alternatif appliqué entre les deux électrodes. Plus ce champ électrique est intense, plus l'énergie cinétique de ces ions sera importante. De surcroît, nous savons que le rendement de pulvérisation bien qu'en rapport avec la nature chimique de la cible, dépend en premier lieu de l'énergie cinétique des ions. Le rendement de pulvérisation est une autre façon de nommer la cinétique de dépôt. Dans ce qui suit, nous allons discuter de la manière avec laquelle elle peut évoluer avec la densité de puissance (DP_{RF}).

3.1.1 Cinétique de dépôt en fonction de la densité de puissance

La cinétique de dépôt est une donnée essentielle qui nous permet de connaître le temps de dépôt nécessaire pour obtenir une épaisseur précise du film. De plus, nous avons considéré que la cinétique de dépôt est linéaire avec le temps. Ceci est vrai lorsque le plasma est stable dans le temps. Le régime permanent est atteint au bout de quelques minutes. Durant ce temps de stabilisation du plasma, aucun dépôt n'est effectué sur le substrat car celui-ci n'est pas placé au dessus de la cible. Après la stabilisation du plasma, nous déplaçons le porte-substrat au dessus de la cible de ZnO munie de pastilles d'oxyde d'euporium. Ce n'est qu'à partir de ce moment que le film se dépose véritablement sur le substrat. Pour connaître la cinétique de dépôt en fonction de DP_{RF} , nous fixons pour chaque DP_{RF} , un temps de dépôt identique de l'ordre de 30 min. Dès lors que les films ont été déposés, nous avons mesuré, par ellipsométrie spectroscopique, les épaisseurs respectives pour en déduire les cinétiques données en $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sur la Figure 3.1, nous avons représenté les cinétiques de dépôt pour des valeurs de DP_{RF} allant de 0,97 à 1,94 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous remarquons que la cinétique croît nettement en fonction de DP_{RF} . Cette augmentation est principalement liée à l'énergie des ions composant le plasma (Ar^+ dans notre cas). En effet, la valeur de DP_{RF} appliquée entre la cathode et l'anode est fonction du champ électrique alternatif et en conséquence, à l'énergie cinétique des ions. Sachant que le rendement de pulvérisation est proportionnel à la racine carrée de l'énergie cinétique (relation 2.2), nous pourrions nous attendre à ce que cette évolution soit similaire à une fonction de type $\sqrt{DP_{RF}}$. Pourtant, ceci n'est pas le cas puisque la cinétique de dépôt croît de manière linéaire avec DP_{RF} . Précisons aussi que la cinétique n'est pas totalement linéaire avec DP_{RF} . Dans le cas où DP_{RF} est faible (inférieure à 0,97 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$), nous voyons apparaître un effet de seuil à l'encontre du rendement de pulvérisation. Pour cause, à faible densité de puissance, l'énergie des ions du plasma n'est pas suffisante pour permettre la pulvérisation des atomes constituant la cible. Ceci entraîne donc un effet de seuil pour le rendement de pulvérisation en

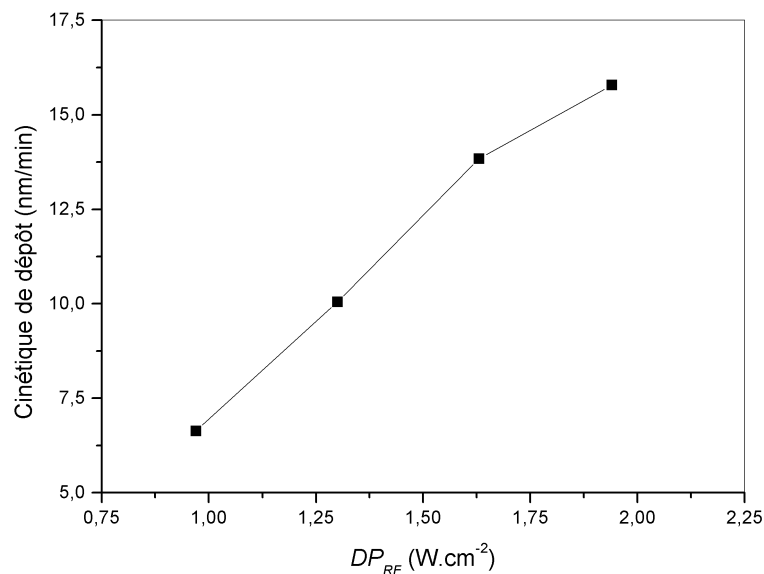


Figure 3.1: Cinétiques de dépôt pour chaque valeur de DP_{RF} .

fonction de DP_{RF} [2]. Ce seuil énergétique dépend de la nature du matériau et plus particulièrement de l'énergie de liaison des atomes constituant la cible.

A partir de ces cinétiques de dépôt, nous pouvons déterminer le temps nécessaire pour obtenir un film d'épaisseur donnée. Nous insistons sur le fait que ces cinétiques de dépôt ne sont pas constantes avec le temps car l'état de la cible et des pastilles ont un rôle important sur l'efficacité de pulvérisation. A chaque étude présentée dans ce manuscrit, les cinétiques de dépôts ont été préalablement vérifiées par ellipsométrie spectroscopique.

3.1.2 Paramètres de dépôt

Pour étudier l'influence de la densité de puissance sur les films de ZnO:Eu, nous avons mené diverses analyses et caractérisations en lien avec leurs propriétés chimiques, structurales et optiques. Pour cela, les films ont été déposés sur un substrat de silicium dopé au bore (dopage p) avec des épaisseurs souhaitées de 500 nm. Cette épaisseur de ZnO:Eu a été obtenue avec des temps de dépôt adaptés aux cinétiques mesurées précédemment. Pour des valeurs de DP_{RF} de 0,97 ; 1,30 ; 1,63 et 1,94 $W.cm^{-2}$, les temps de dépôts respectifs sont de 73 ; 50 ; 40 et 30 min. Pour le reste des paramètres de dépôt, la pression et le flux d'argon sont de 1,5 Pa et de 2 sccm. La température du substrat est maintenue à 673 K tout pendant le dépôt. Cette valeur résulte d'une étude antérieure réalisée sur des films de ZnO non dopé qui a révélé une qualité cristalline des films améliorée pour des valeurs de T_S élevées. Le nombre de

pastilles d'oxyde d'euporium disposées sur la cible est de 14. Enfin, la distance entre le substrat et la cible est de 70 mm.

3.1.3 Taux de dopage en euporium

Les films de ZnO:Eu ont été analysés chimiquement par EDX installé dans un MEB. Les taux de dopage en euporium ont été répertoriés sur la Figure 3.2 en fonction des différentes valeurs de DP_{RF} .

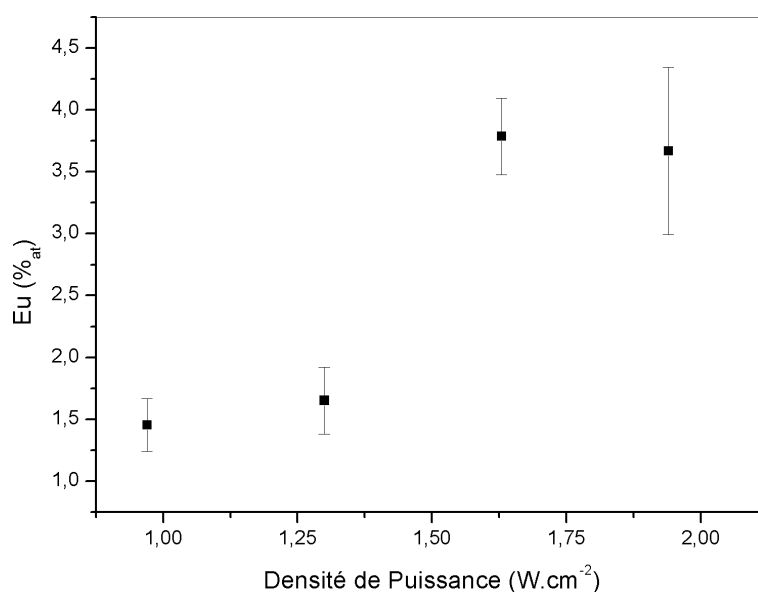


Figure 3.2: Évolution du taux d'euporium en fonction de la densité de puissance par EDX.

Nous observons que la densité de puissance entraine une augmentation assez nette du taux de dopage en euporium. Ce dernier varie de 1,5 à 3,5 at% pour des densités de puissance respectives de 0,97 et 1,94 $W \cdot cm^{-2}$. Cette augmentation est due principalement à l'influence du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents. Il est intéressant de noter que ce rendement est apparemment différent pour la cible de ZnO et pour les pastilles d'oxyde d'euporium. Cependant, il a été remarqué durant la thèse que l'usure de la cible et des pastilles était un facteur influant sur la cinétique mais aussi sur le taux de dopage. De manière générale, plus les pastilles étaient usées, plus le taux de dopage augmentait. Ceci nous a incités à réaliser des dépôts de contrôle fréquemment et vérifier ainsi, le taux de dopage et sa stabilité dans le temps.

3.1.4 Propriétés optiques intrinsèques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux effets du taux de dopage sur les propriétés optiques des films de ZnO:Eu mesurées par ellipsométrie. Elles sont explorées sur un intervalle énergétique allant de 1,5 à 5 eV. Le modèle de dispersion choisi pour la simulation est le modèle «double new amorphous». Après simulation, nous obtenons l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption pour chacun des films.

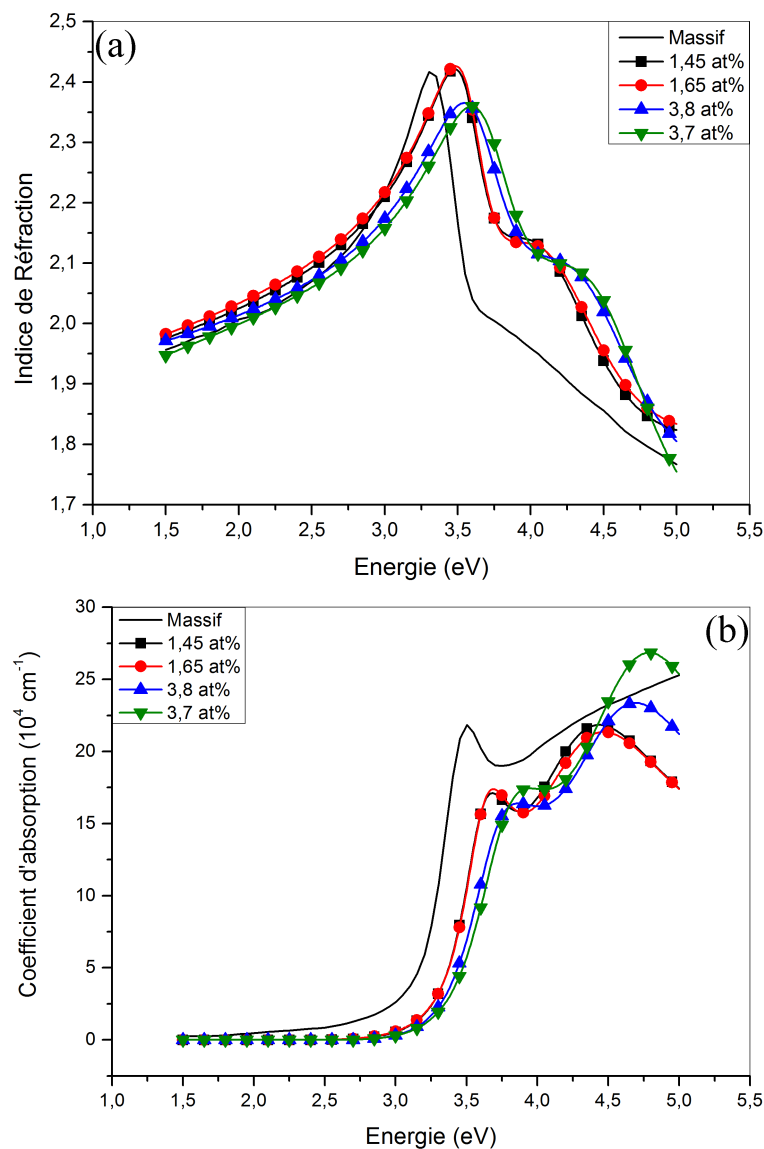


Figure 3.3: Courbes de dispersions de l'indice de réfraction (a) et du coefficient d'absorption (b) en fonction de l'énergie pour chaque taux de dopage en europium. La référence du ZnO massif est indiquée en trait plein.

De manière générale, nous observons que les évolutions de l'indice de réfraction (Figure 3.3a) et du coefficient d'absorption (Figure 3.3b) des films sont relativement proches de celles du matériau massif. De plus, ces indices, les uns par rapport aux autres, varient faiblement sur notre gamme de taux de dopage. Néanmoins, l'indice de réfraction a tendance à diminuer avec la densité de puissance ou avec le taux de dopage. En effet, l'indice de réfraction est en partie relié à la densité du matériau. En exemple, Huang *at al.* montrèrent la relation entre la composition et la densité sur des verres de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ [3]. L'indice de réfraction évoluait de manière linéaire avec le pourcentage molaire en GeO_2 . La matrice de ZnO peut aussi correspondre à cette description car l'indice de réfraction du ZnO varie en fonction de l'ordre cristallin et de la présence de porosité au sein du film. La porosité ou le «vide» entraîne la diminution de l'indice de réfraction «effectif» du film. Le terme «effectif» rend compte du mélange «vide+ZnO:Eu» du film.

Connaissant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, nous pouvons remonter à l'énergie d'Urbach et au gap optique par le tracé de Tauc. Nous rappelons que l'énergie d'Urbach est une énergie qui indique la présence d'états énergétiques situés entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence (bande interdite). Ces états ont principalement pour origine, les défauts intrinsèques ou extrinsèques de la matrice de ZnO. Plus la valeur de cette énergie est importante, plus la structure possède de défauts. Sur la Figure 3.4, nous avons reporté l'évolution de l'énergie d'Urbach en fonction du taux de dopage en euporium.

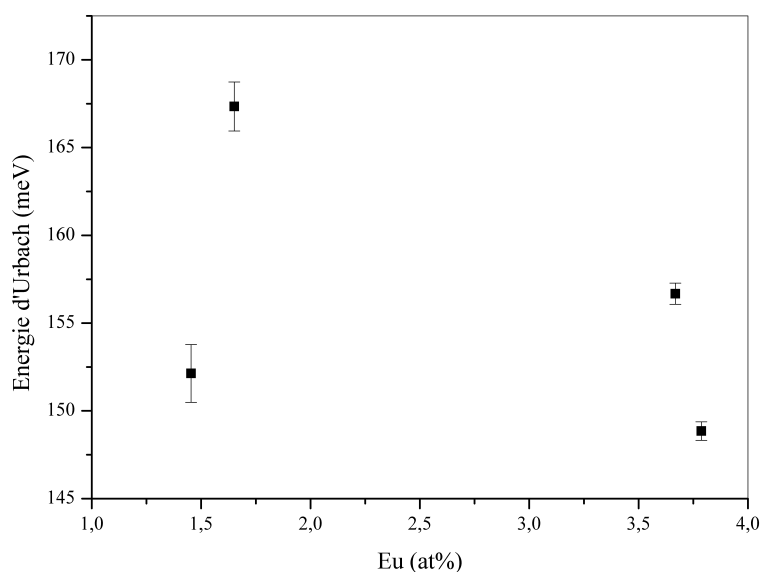


Figure 3.4: Évolution de l'énergie d'Urbach en fonction du taux de dopage.

Globalement, la variation du taux d'euprium influe faiblement sur l'énergie d'Urbach. Ceci dit, les valeurs obtenues, de l'ordre de 160 meV, indiquent une concentration de défauts importante. En effet, dans le cas de ZnO pur, l'énergie d'Urbach se situe au voisinage de 100 meV [4]. Dans notre cas, les types de défauts sont variables mais nous pouvons mentionner que la présence du dopant au sein de la structure cristalline influe sur la valeur de l'énergie d'Urbach. Aussi, pour chacun de ces films, nous pouvons déterminer le gap par le tracé de Tauc. Ce tracé permet, par une régression linéaire de la fonction $(\alpha E)^2 = f(E)$, d'obtenir le gap optique effectif du semiconducteur.

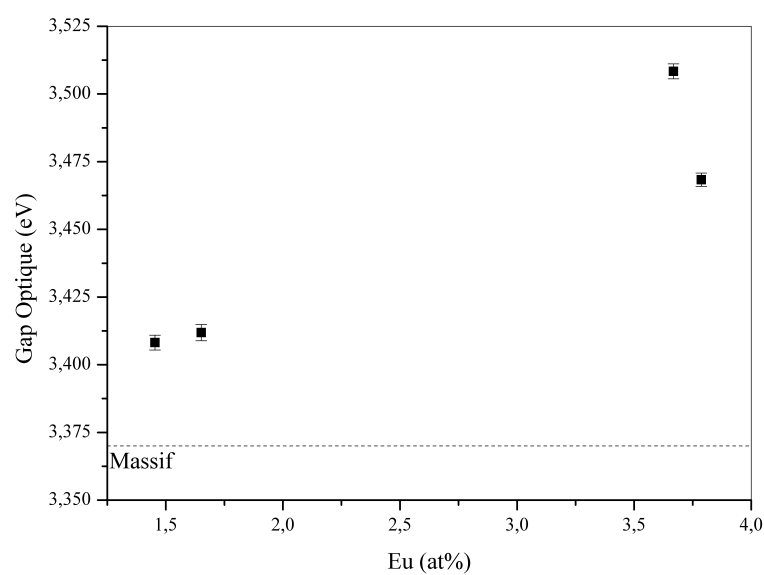


Figure 3.5: Évolution du gap optique calculé par le tracé de Tauc en fonction du taux de dopage en europium.

La Figure 3.5 présente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage en europium. Nous observons que le taux d'euprium a tendance à entraîner l'augmentation du gap optique du semiconducteur de ZnO. Ces variations sont principalement issues de l'effet Burstein-Moss. Nous rappelons que l'effet Burstein-Moss consiste en la modification de la largeur de la bande interdite d'un semiconducteur avec la concentration de porteurs de charge. Dans notre cas, l'ajout de dopants dans la matrice génère un nombre de porteurs de charge plus important. Nous pouvons estimer la concentration de ces porteurs de charge par la relation 1.6. En tenant compte de l'approximation non-parabolique, nous trouvons des concentrations en porteurs de charge allant de $4,7 \cdot 10^{18}$ à $1,1 \cdot 10^{19}$ électrons·cm⁻³. Ces valeurs sont bien en cohérence avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [5].

Le fait d'insérer le dopant europium dans la matrice entraîne donc des modifications des

propriétés optiques (indice de réfraction, gap optique etc. . .). Mais encore, il est connu qu'au vu de la taille importante de l'euporium, la structure de la matrice de ZnO est modifiée par l'ajout d'euporium. Ces modifications seront discutées dans le paragraphe suivant à partir d'analyses structurales des films.

3.1.5 Propriétés structurales

Pour caractériser les propriétés structurales des films de ZnO:Eu, nous avons mené diverses analyses par diffraction des rayons X (XRD), par microscopie électronique en transmission (MET) et par microscopie à force atomique (AFM) ; cette dernière procurant des informations sur la topographie de surface des films.

3.1.5.1 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sous deux géométries différentes : la géométrie ω - 2θ et la géométrie θ - 2θ (Bragg-Brentano). Ainsi, nous avons pu obtenir les diagrammes de la Figure 3.6 :

Les diagrammes de diffraction en symétrie θ - 2θ (Figure 3.6a) montrent la présence d'un seul pic situé à environ $2\theta = 34^\circ$. Ce pic correspond à la réflexion des rayons X par la famille de plans réticulaires (002) du ZnO. Ceci indique une croissance préférentielle des films de ZnO:Eu suivant la direction [001]. Aucune autre phase que le ZnO n'a été détectée. Cette texturation du film de ZnO:Eu a déjà été observée par Tsuji *et al.* [1]. Toutefois, la position du pic (002) du ZnO:Eu n'est pas constante suivant le taux de dopage en euporium. En effet, sur la Figure 3.7, nous nous sommes focalisés sur le pic (002) du diagramme afin de présenter l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur.

A première vue, un décalage du pic vers les plus petits angles est observé lorsque le taux de dopage augmente. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question. A partir du pic (002) du ZnO, nous pouvons aisément obtenir le paramètre de maille c avec la relation 3.1 issue de la formule de Bragg (relation 2.7) où θ est le demi-angle de diffraction.

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3.1)$$

Les diagrammes de diffraction en géométrie ω - 2θ (Figure 3.6b) montrent l'apparition de plusieurs autres pics de diffraction correspondant à la matrice de ZnO. En plus du pic (002), nous observons des pics situés à environ 47° et à 62° . Ces pics ont pour origines respectives

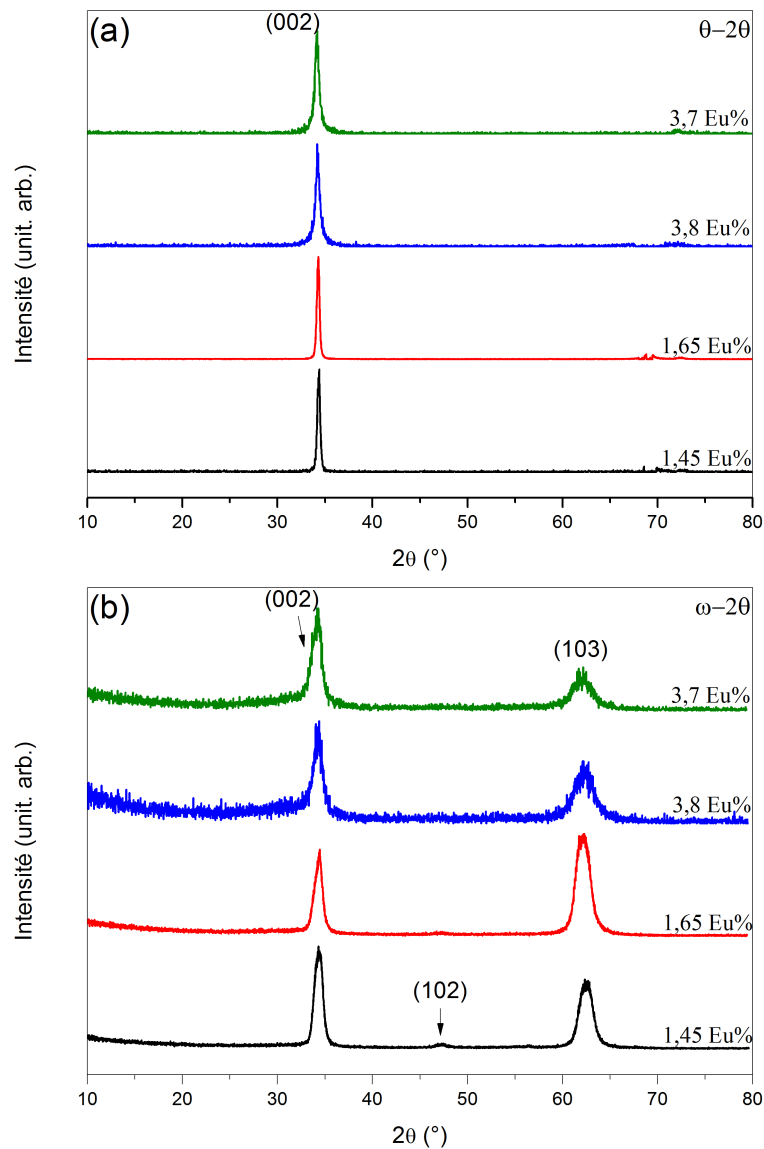


Figure 3.6: Diagrammes de diffraction des rayons X en symétrie θ - 2θ (a) et en symétrie ω - 2θ (b) pour chaque taux de dopage.

les plans réticulaires (102) et (103). Avec l'aide de ces pics, il est possible de déterminer le paramètre a de la maille de ZnO (relation 2.8).

Nous avons tracé sur la Figure 3.8, les valeurs des paramètres c et a en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt. Il en résulte que le paramètre c augmente avec le taux de dopage en europium. L'écart avec la valeur du ZnO massif (trait continu) est positif. Cela signifie que la maille se dilate suivant l'axe c en présence du dopant.

A partir des paramètres a et c , nous pouvons déterminer le paramètre u ainsi que le volume

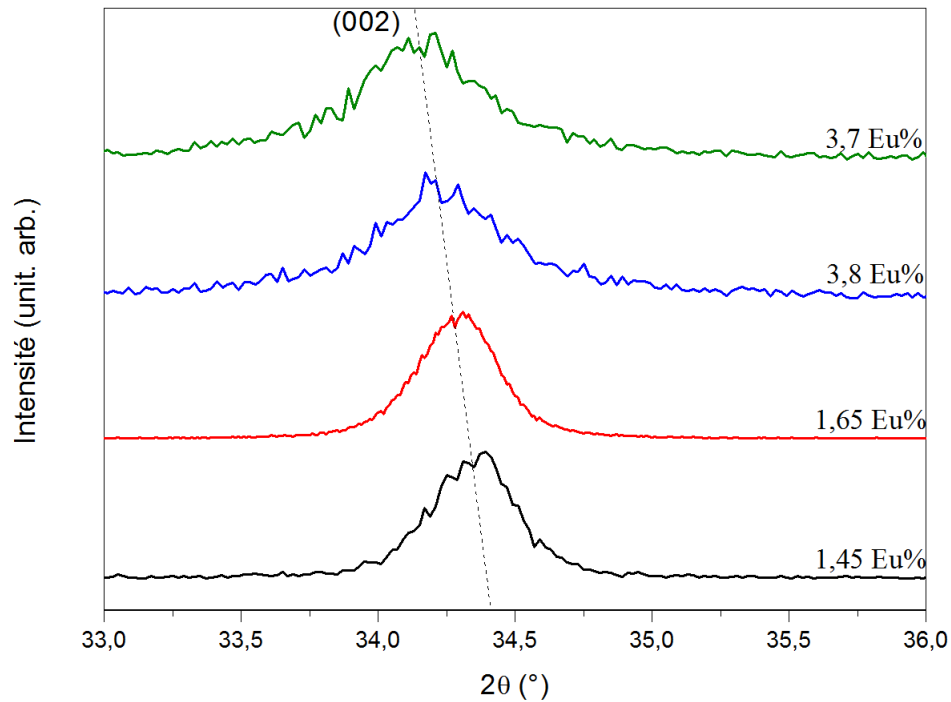


Figure 3.7: Diagrammes de diffraction agrandis sur le pic (002) du ZnO en symétrie θ - 2θ pour chaque taux de dopage.

de la maille. Ces deux paramètres sont représentés sur la Figure 3.9 en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt.

Nous remarquons que le paramètre de maille a augmente également avec le taux de dopage et la cinétique de dépôt.

Les résultats précédents ont montré que la maille du cristal se déforme à la fois dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et suivant l'axe c . Ces déformations impliquent obligatoirement des modifications du volume de la maille et nous observons clairement sur la Figure 3.9 une augmentation de ce volume par rapport à celui de la maille de ZnO en fonction du taux de dopage.

Le volume de la maille (V_{ZnO}) est donné par la relation 3.2. Dans le cas du ZnO massif, ce volume est de $47,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$. De plus, nous savons que la structure cristalline du ZnO ne possède que des sites de type tétraédrique. Ces sites sont caractérisés par le paramètre u (relation 1.1). La modification du paramètre u indique le degré de déformation du tétraèdre mais aussi la longueur de liaison entre le cation placé au centre du tétraèdre et l'oxygène suivant la direction [001].

$$V_{\text{ZnO}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.2)$$

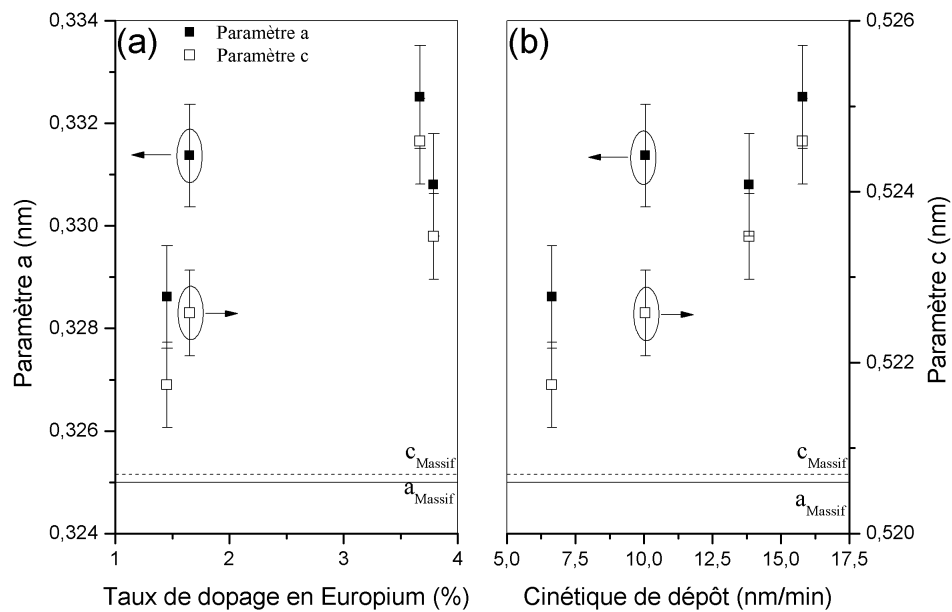


Figure 3.8: Évolution des paramètres a (■) et c (□) par rapport aux paramètres de maille a (—) et c (—) du ZnO massif en fonction du taux de dopage (a) et de la cinétique de dépôt (b).

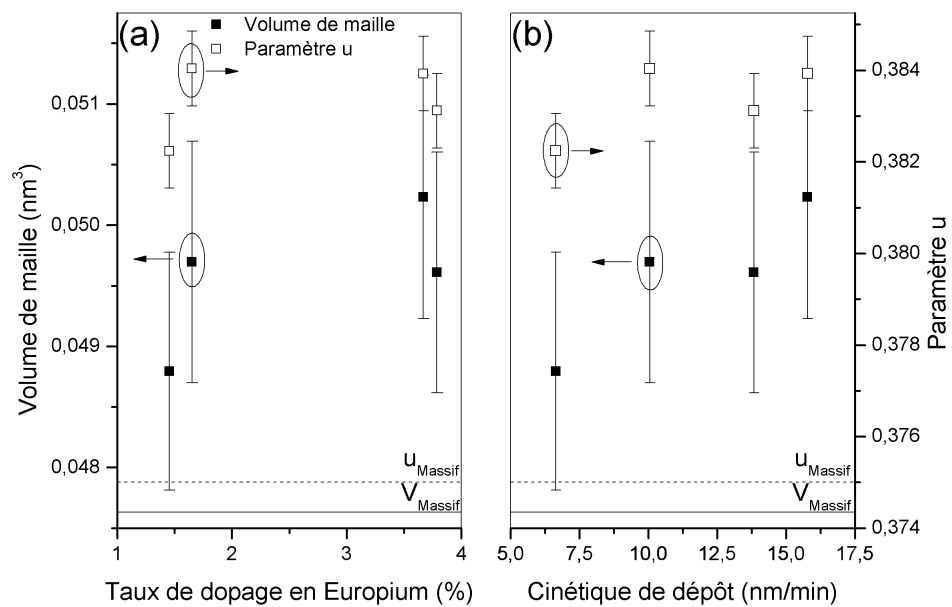


Figure 3.9: Évolution du volume de la maille de ZnO (■) et du paramètre u (□) par rapport au ZnO massif (— pour le volume de la maille et — pour le paramètre u respectivement) en fonction du taux de dopage en europium et de la cinétique de dépôt.

Dans le cas présent (Figure 3.9), le volume et le paramètre u suivent la même tendance que les paramètres de maille a et c . En d'autres termes, que les variations du volume de maille et de la déformation du tétraèdre sont principalement dépendantes de la cinétique de dépôt. Lorsque la cinétique de croissance du film de ZnO:Eu est «rapide», alors l'organisation des adatoms en surface est aléatoire et induit des défauts d'empilements se traduisant par une maille déformée. A cela, nous pouvons préciser que l'ajout d'euporium induit automatiquement des déformations au vu des résultats obtenus par rapport au ZnO massif (trait — et). Cette dilatation suivant l'axe c , est significative d'un certain désordre pouvant entraîner une porosité dans le matériau. Cette porosité est montrée par la diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation du taux de dopage (Figure 3.3a). Néanmoins, le taux de dopage seul ne suffit pas à expliquer cette porosité.

Un autre paramètre représentatif de la structure d'un cristal est la taille moyenne des grains. Elle est déduite en utilisant la formule de Scherrer (relation 2.9) faisant intervenir la largeur à mi-hauteur et la position d'un pic de diffraction.

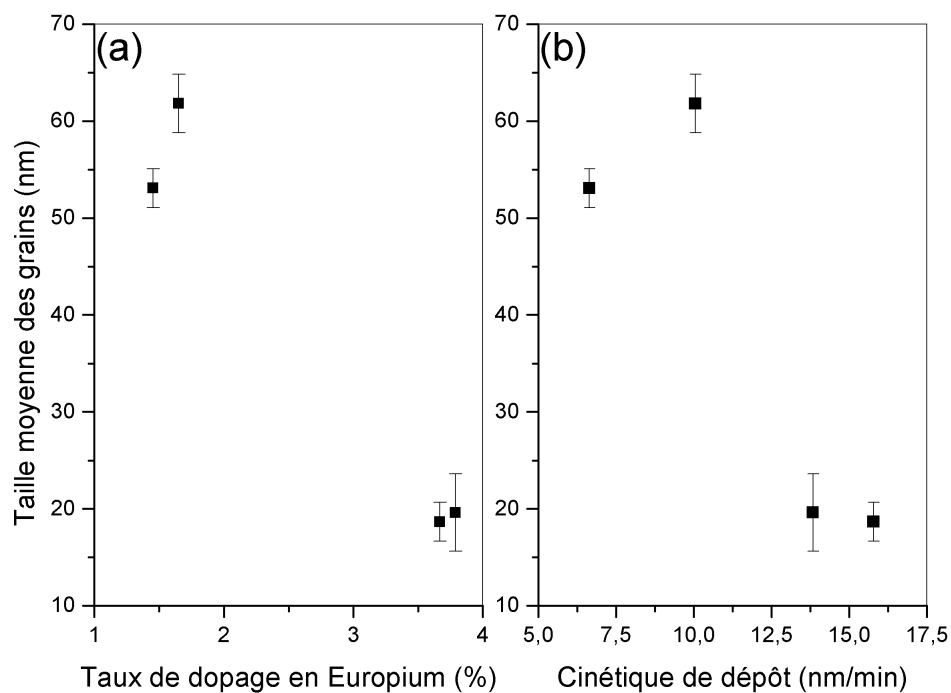


Figure 3.10: Évolution de la taille moyenne des grains pour les films de ZnO:Eu en fonction du taux de dopage ainsi que de la cinétique de dépôt.

Sur la Figure 3.10, nous avons représenté la variation de la taille moyenne des grains pour les films de ZnO:Eu en fonction du taux de dopage en euporium ainsi que de la cinétique de dépôt. Nous observons qu'elle évolue de manière similaire en fonction des deux paramètres.

Premièrement, la taille moyenne des grains diminue d'un facteur trois lorsque le taux de dopage passe de 1,5 at% à 3,7 at%. Ce résultat a déjà été observé par Petersen *et al.* [6]. En ce qui concerne le comportement de la taille moyenne des grains avec la cinétique de dépôt, il y a une nette diminution de la taille (facteur 3) lorsque la cinétique de dépôt passe de 7,5 à 15 nm·min⁻¹. Nous savons que la cinétique contrôle l'agencement des adatoms dans le film. De ce fait, une cinétique de dépôt trop importante ne permet pas au cristal de croître correctement. La vitesse d'arrangement des atomes du cristal est dans ce cas, plus faible que le flux d'atomes apportés à la surface du substrat.

Afin de confirmer les résultats précédents, certains de ces films ont été observés par microscopie électronique en transmission.

3.1.5.2 Microscopie Électronique en Transmission

Par microscopie électronique en transmission, nous pouvons observer et analyser plus localement la structure des films de ZnO:Eu. Les films observés ont été élaborés à partir de deux densités de puissance distinctes soit de 1,30 et 1,97 W·cm⁻². Nous rappelons les taux de dopage associés qui sont respectivement de 1,5 et 3,7 %. Les images MET en champ clair et en champ noir sont présentées dans la Figure 3.11.

Cette figure montre que les films ont effectivement une structure de type colonnaire. Les largeurs de chaque colonne ont été mesurées avec le logiciel DIGITAL Micrograph de GATAN et ainsi, nous avons pu déterminer la distribution en largeur de grains sur une population d'environ 30 grains (Figure 3.12).

La distribution en largeur des cristallites est variable avec la densité de puissance. Lorsque la densité de puissance est de 1,30 W·cm⁻², la distribution s'étale entre 20 et 70 nm. Pour une plus forte densité de puissance (1,94 W·cm⁻²), la distribution s'étend sur une gamme plus large en partant de valeurs plus faibles. En effet, la taille des cristallites peut être inférieure à 10 nm. En moyenne, les largeurs des colonnes sont plus importantes pour 1,30 W·cm⁻² (32 nm avec un écart-type de 12 nm) que pour 1,94 W·cm⁻² (26 nm avec un écart-type de 11 nm). Ces résultats sont en accord avec les mesures par diffraction des rayons X.

Sur les clichés en mode diffraction de la Figure 3.13, nous avons une nouvelle preuve de la texturation des films suivant la direction [001] du ZnO. De plus, la répartition des spots sur l'anneau (002) du ZnO renseigne sur la distribution angulaire des directions [001] des colonnes. Cette distribution est plus étendue pour des fortes densités de puissance (25 et 33° pour les DP_{RF} 1,30 et 1,94 W·cm⁻², respectivement). Ceci indique que lorsque la croissance est «rapide», alors les colonnes croissent de manière plus stochastique que pour une croissance lente.

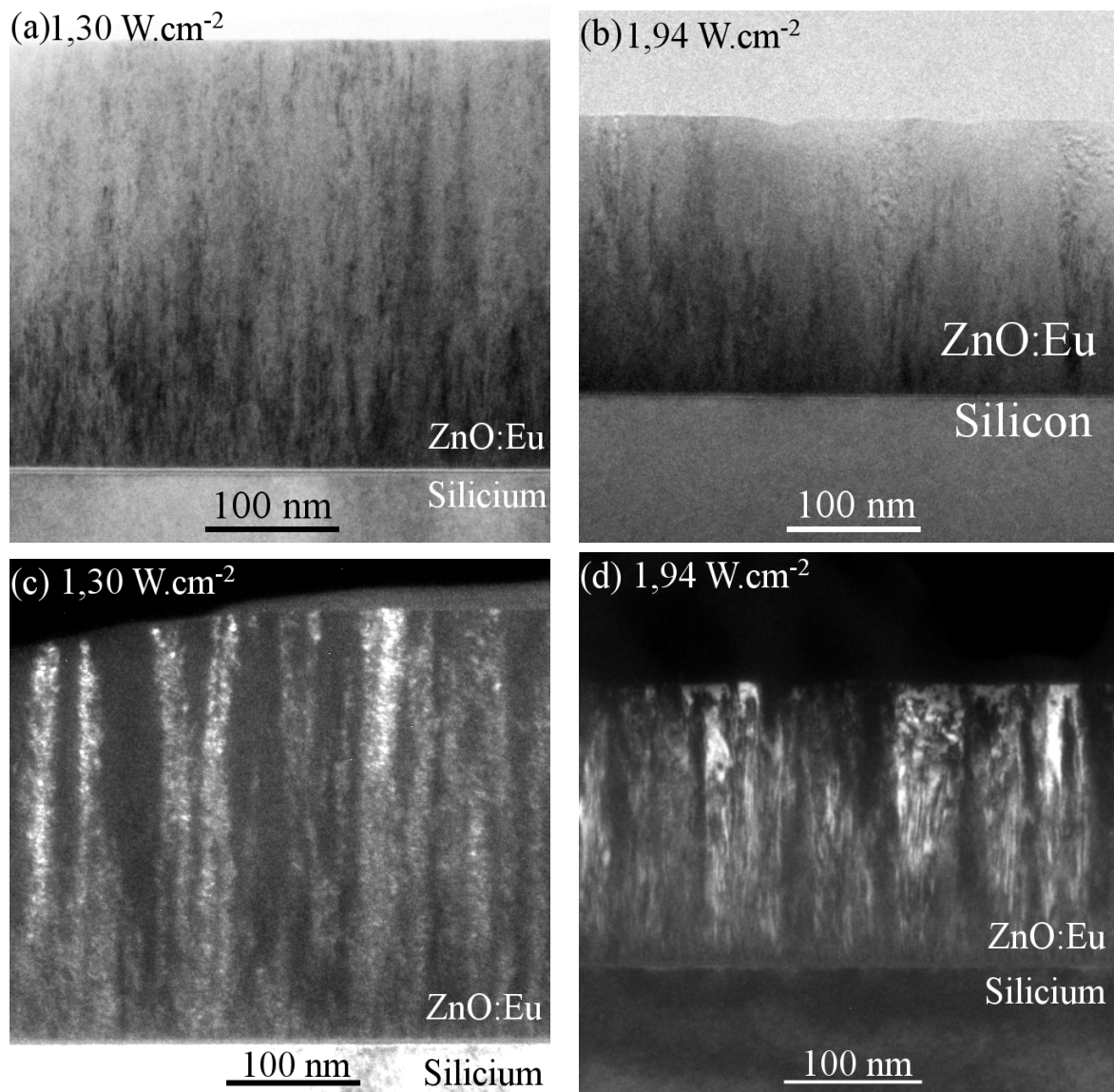


Figure 3.11: Images en champ clair (a,b) et champ noir (c,d) des films de ZnO:Eu pour les densités de puissances de $1,30$ (a,c) et $1,94 \text{ W.cm}^{-2}$ (b,d) pour un grandissement de 20 000.

Mais encore, à partir des clichés en mode diffraction, nous pouvons mesurer la position des tâches et en déduire les distances interréticulaires associées. Cela nous a permis de calculer les paramètres de maille a et c et le volume de maille dont les résultats sont indiqués dans le Tableau 3.1.

Une première analyse des résultats montre que les valeurs des paramètres de maille sont différentes de celles obtenues par diffraction des rayons X. Pourtant, la tendance qui montrait une dilatation de la maille avec la densité de puissance est bien vérifiée. Cette dilatation s'exerce

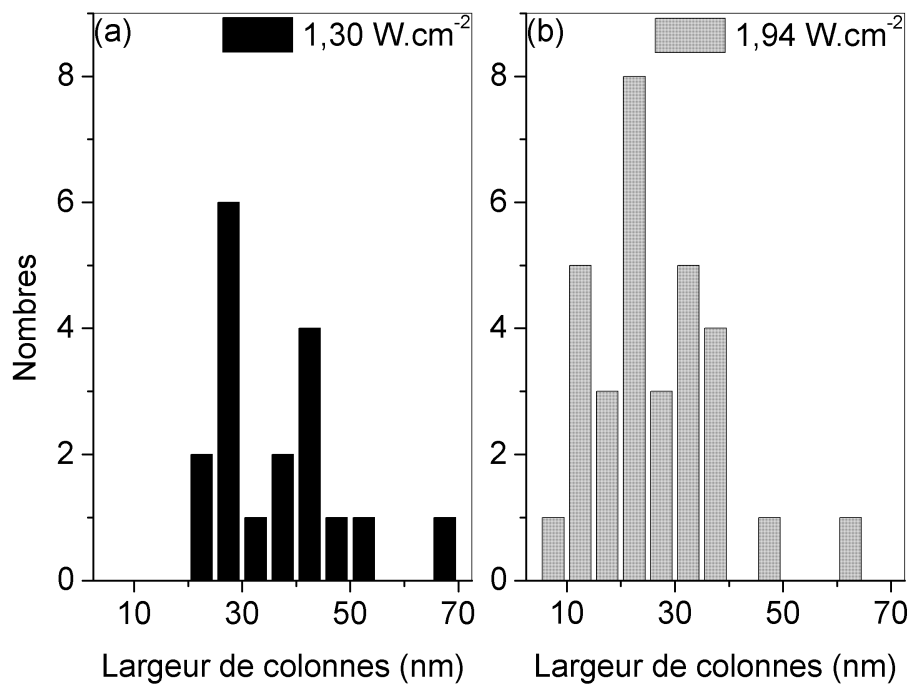


Figure 3.12: Distribution de la largeur des nanocristallites colonnaires mesurée à partir des images MET.

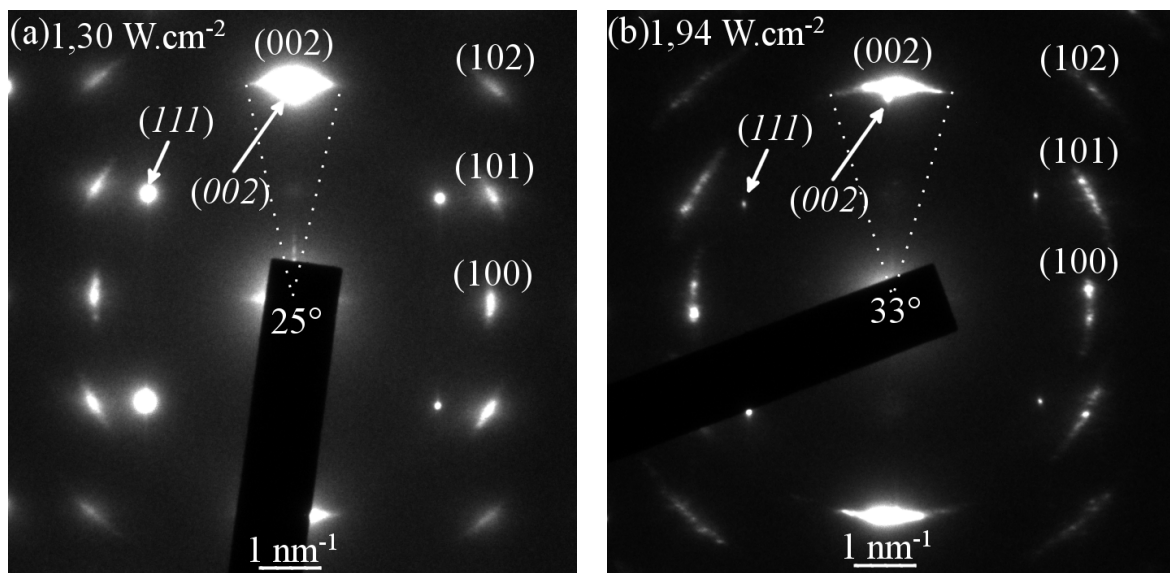


Figure 3.13: Clichés de diffraction électronique des films de ZnO avec en italique les indexations des réflexions correspondant à la diffraction des électrons par le substrat de silicium et en écriture droite, les indexations des réflexions provenant du ZnO:Eu.

DP_{RF}		
$Plans (hkl)$	$1,30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$
(100)	0,2807	0,2795
(002)	0,2579	0,2569
(101)	0,2481	0,2466
(102)	0,1913	0,1886
(2 $\bar{1}$ 0)	0,1618	0,1619
(103)	0,1467	0,1463
Paramètre a (nm)	0,3246	0,3253
Paramètre c (nm)	0,5144	0,5170
Volume de maille (10^{-3}nm^3)	46,93	47,37

Tableau 3.1: Valeurs des distances entre les plans (hkl), des paramètres de maille a et c ainsi que du volume de la maille de ZnO:Eu pour les deux valeurs de DP_{RF} .

toujours à la fois dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et suivant la direction de l'axe c .

Ces films ont aussi été observés en microscopie électronique haute résolution (MEHR) pour extraire des informations supplémentaires sur la structure du film. Par exemple, la Figure 3.14 montre deux images en MEHR correspondant aux films de ZnO:Eu pour les deux valeurs de DP_{RF} (1,30 et 1,94 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

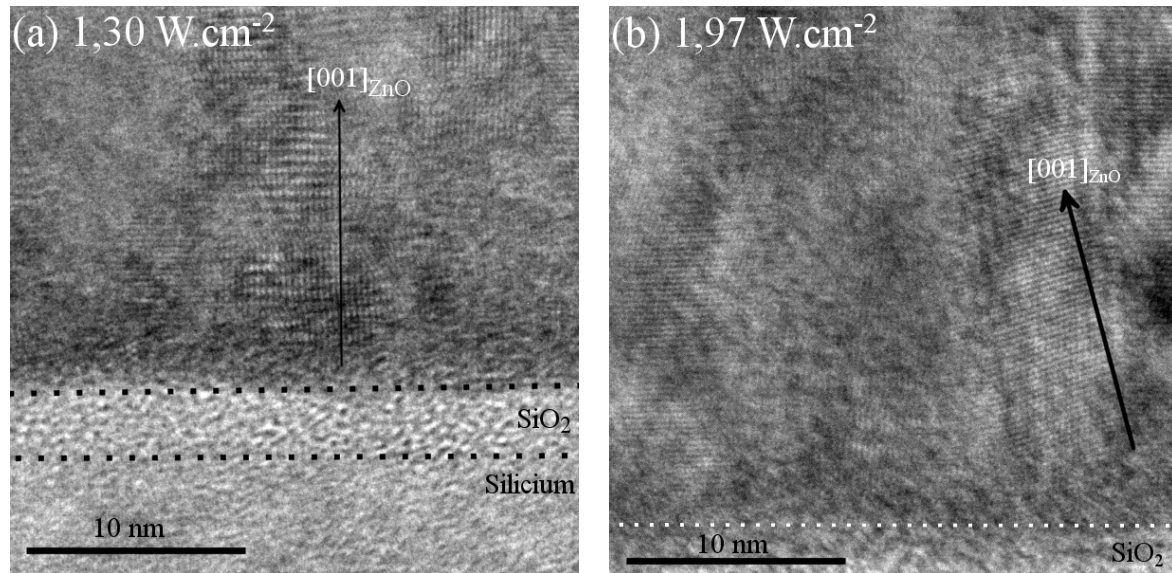


Figure 3.14: Images MEHR de l'interface film/substrat pour les deux valeurs de densité de puissance (1,30 et 1,94 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les images en microscopie électronique haute résolution (MEHR) confirment que la croissance colonnaire du ZnO se fait préférentiellement suivant la direction [001] sur le substrat de

silicium. Nous remarquons aussi la présence d'une fine couche de silice native à l'interface film/substrat et dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres. Toutefois, aucune autre phase n'est à signaler dans les deux films. Cela indique que le taux d'euprôm n'a pas atteint le seuil de précipitation ou sa limite de solubilité dans le ZnO:Eu.

3.1.5.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet de déterminer la topographie de la surface des films. La rugosité qui en découle, est un élément qui conditionne la conductivité des films [7]. En effet, un film dont la rugosité serait trop importante n'aurait qu'une conductivité électrique limitée. C'est donc pour cette raison que les films de ZnO:Eu ont été analysés pour leur topographie de surface. La surface balayée par la pointe est de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Les topographies des surfaces des films pour les différentes valeurs de DP_{RF} ont été reportées sur la Figure 3.15.

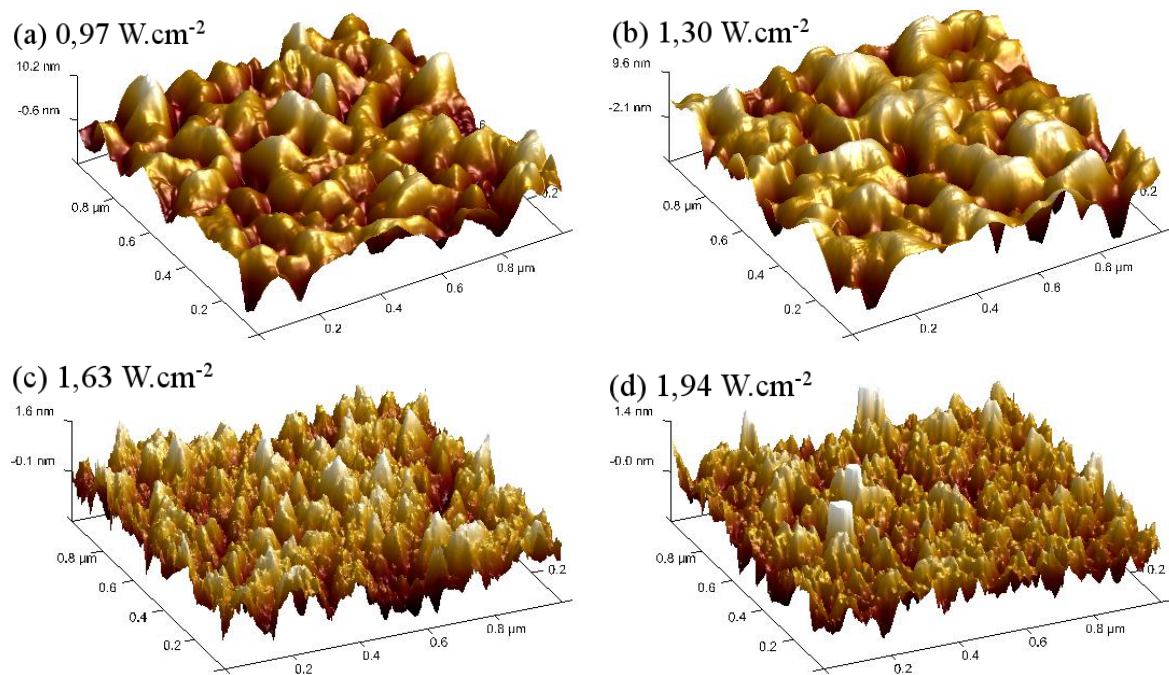


Figure 3.15: Topographie des films de ZnO:Eu en trois dimensions en fonction de la densité de puissance.

Sur les images AFM de la Figure 3.15, nous pouvons constater que la morphologie de surface change de manière assez nette avec la densité de puissance. Au fur et à mesure que la densité de puissance augmente, la morphologie de la surface du film évolue vers des pics de plus en plus étroits et fins. A partir de ces images, nous pouvons déterminer la rugosité

moyenne (RMS : Root Mean Square) dont les évolutions en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt sont représentées sur la Figure 3.16.

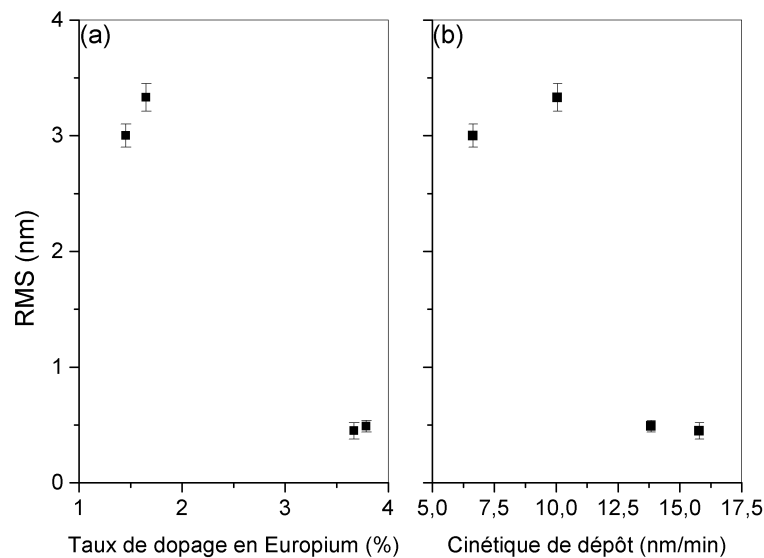


Figure 3.16: Rugosité de surface en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt.

Les évolutions de la rugosité moyenne en fonction à la fois du taux de dopage et de la cinétique de dépôt sont semblables à celles trouvées pour la taille moyenne des grains (Figure 3.10). Ceci indique qu'il existe un lien étroit entre la rugosité et la taille moyenne des grains. En effet, la topographie observée n'est autre que la topographie de surface du sommet des colonnes. Ce que nous mesurons à la surface n'est autre que la largeur des colonnes composant le film.

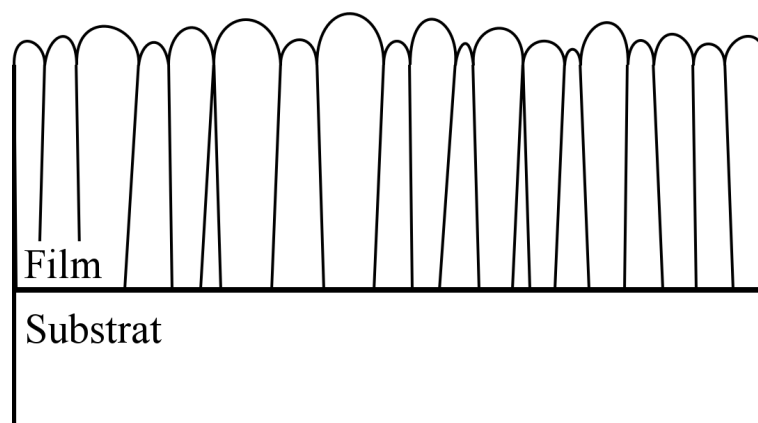


Figure 3.17: Modélisation représentant un film avec sa structure colonnaire ainsi que sa rugosité de surface.

Sur la Figure 3.17, nous avons représenté une coupe schématique d'un film sur un substrat, ayant une certaine rugosité. Cette rugosité se présente sous forme de reliefs plus ou moins larges et hauts qui correspondent à la terminaison des colonnes composant le film de ZnO:Eu. Donc, lorsque la cinétique ou le taux de dopage sont importants alors la valeur de RMS s'en trouve diminuée tout comme la largeur de l'extrémité des colonnes en surface.

3.1.6 Conclusion

Dans cette étude, nous avons déposé des films de ZnO:Eu par pulvérisation magnétron sur substrat de silicium. Nous avons fait varier la densité de puissance DP_{RF} et ainsi observé les modifications des propriétés physico-chimiques des films. Avant-tout, la densité de puissance permet de modifier la cinétique de dépôt. Cette cinétique peut fluctuer entre quelque nanomètres par minute jusqu'à la vingtaine de nanomètres par minute. De plus, la densité de puissance joue aussi sur le taux de dopage en europium présent dans les films de ZnO:Eu. Le taux de dopage présente une évolution croissante avec DP_{RF} . Ce taux varie de 1,5 à 3,7 at% pour des valeurs de DP_{RF} respectives de 0,97 et 1,94 W·cm⁻². La cinétique de dépôt ainsi qu'un taux de dopage importants modifient sensiblement la structure des films. Ceci se confirme par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Ces modifications de structure cristalline se caractérisent par une diminution de la taille moyenne des grains et une augmentation des paramètres de maille a et c avec la densité de puissance. Ces évolutions sont le reflet d'une certaine porosité qui modifie les propriétés optiques intrinsèques du film par la diminution de l'indice de réfraction et de la présence de phénomènes d'absorption dans le domaine du visible (Urbach).

3.2 Modification du taux de dopage par la variation de la température du substrat durant le dépôt

Dans la partie précédente, nous avons effectué les dépôts des films de ZnO:Eu, en modifiant la densité de puissance. Nous allons maintenant examiner l'influence de la température de substrat sur le taux de dopage ainsi que sur les propriétés physico-chimiques de nos films.

3.2.1 Paramètres de dépôt

Pour explorer l'influence de la température de substrat sur les propriétés chimiques, structurales et optiques des films de ZnO:Eu, nous avons choisi une densité de puissance de $1,30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le choix de cette densité de puissance s'explique par la volonté de contrôler l'épaisseur déposée de manière plus précise. Les substrats ont été chauffés à différentes températures T_S lors des dépôts : 373 ; 473 ; 573 et 673 K. La pression et le flux en argon étaient toujours fixés à 1,5 Pa et à 2 sccm. La distance inter-électrodes est de 70 mm. Afin d'élaborer des films d'épaisseur constante, nous avons étudié la cinétique de dépôt pour chaque valeur de T_S .

3.2.2 Cinétique de dépôt

La cinétique de dépôt pour chaque température de substrat a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique et les résultats sont présentés sur la Figure 3.18.

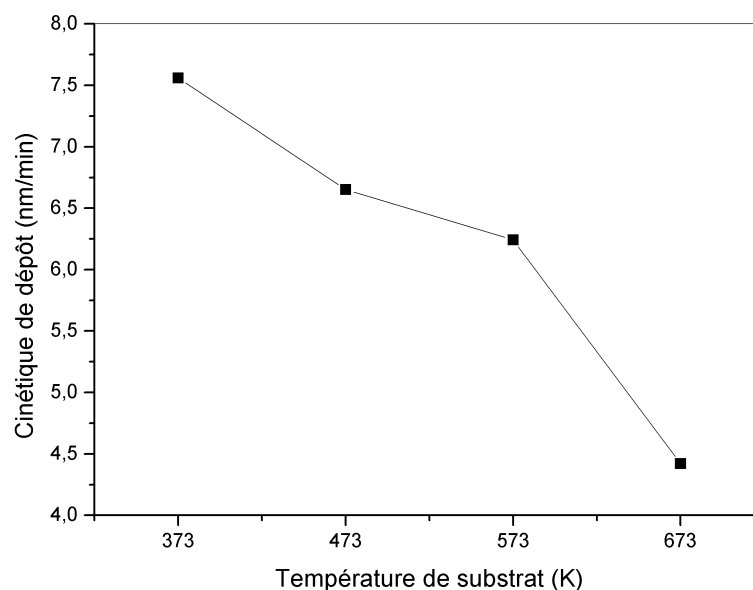


Figure 3.18: Variation de la cinétique de dépôt en fonction de la température de substrat sous une DP_{RF} de $1,30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Il apparaît très clairement que la cinétique de dépôt n'est pas constante avec la température de substrat lors du dépôt. Nous pouvons préciser qu'elle décroît quasiment linéairement avec la température de substrat. Le fait de chauffer le substrat et donc le film durant le dépôt entraîne une meilleure organisation des atomes déposés et par conséquent, on peut s'attendre à l'obtention de films de mieux en mieux cristallisés avec une densité de défauts décroissante [8].

Ces valeurs de cinétiques nous ont permis d'adopter les temps de dépôt pour aboutir à des films d'une épaisseur d'environ 200 nm pour chaque température T_S . Ces temps de dépôt sont respectivement 31,5 ; 37,7 ; 48,5 et 51,3 minutes.

3.2.3 Analyses chimiques par RBS

La composition chimique des films de ZnO:Eu a été mesurée par la technique RBS dont les spectres ont été consignés sur la Figure 3.19.

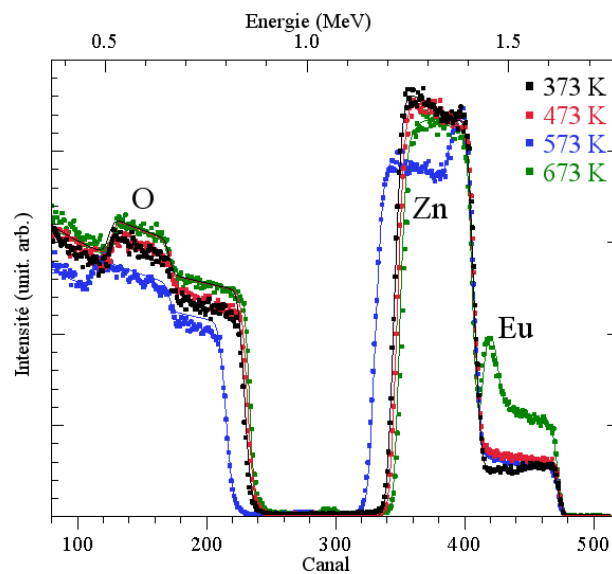


Figure 3.19: Spectres RBS obtenus pour les films de ZnO:Eu déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.

Ces spectres confirment bien la présence d'euprium dans les films et la teneur en dopant augmente avec la température de substrat. Cependant, elle semble hétérogène dans l'épaisseur du film surtout pour les valeurs de T_S élevées.

Sur la Figure 3.20, nous avons consigné les valeurs du taux de dopage moyen en euprium en fonction de T_S . Pour une température de substrat de 373 K, ce taux est de 1,32 at% et son évolution est croissante pour atteindre une valeur de 3,16 at% à 673 K.

Dans le Tableau 3.2, nous avons rassemblé les différentes proportions atomiques moyennes pour chaque élément (zinc, oxygène et euprium). Outre l'augmentation du taux de dopage en euprium avec T_S , ces données montrent que la teneur en oxygène tend à diminuer avec T_S mais la stœchiométrie est en faveur de l'oxygène puisque les rapports [O]/[Zn] sont supérieurs à l'unité quelle que soit la température de dépôt.

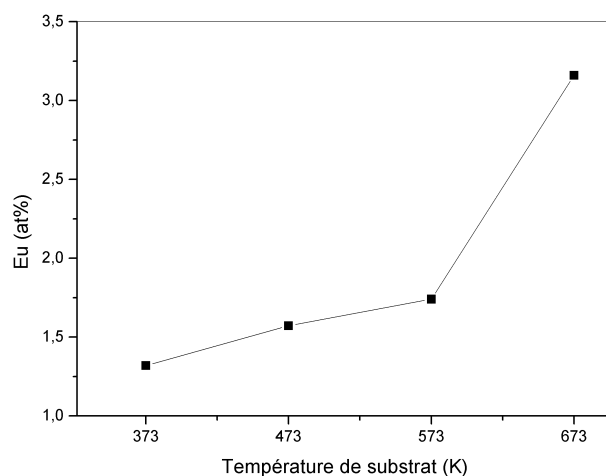


Figure 3.20: Taux de dopage moyen des films de ZnO:Eu pour les différentes températures de substrat.

Température de substrat (K)	Zn (at%)	O (at%)	Eu (at%)	[O]/[Zn]
373	47,64	51,04	1,32	1,07
473	47,90	50,53	1,57	1,05
573	46,29	50,62	1,74	1,09
673	46,81	50,03	3,16	1,06

Tableau 3.2: Pourcentages atomiques des éléments présents dans les films de ZnO:Eu pour chaque température de substrat.

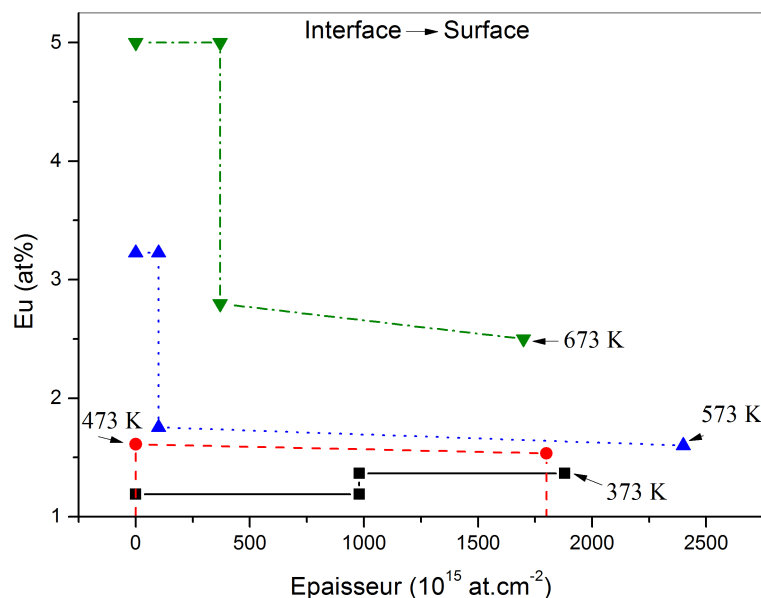


Figure 3.21: Profils du taux de dopage en europium obtenus pour les films de ZnO:Eu déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.

Sur la Figure 3.21, nous avons représenté les profils en épaisseur du taux d'euporium pour chaque température de substrat. Nous remarquons qu'en plus de voir un dopage de plus en plus important, le dopant a une tendance à ségréger vers l'interface film/substrat à partir de 573 K. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes : une adsorption et une diffusion de l'euporium accrues avec l'augmentation de T_S . Il est à noter qu'une température de substrat élevée favorise l'insertion de l'euporium puisque le taux d'euporium est multiplié par un facteur 2 entre les températures de substrat de 473 et 673 K.

3.2.4 Propriétés optiques intrinsèques

Les propriétés optiques des films de ZnO:Eu ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique et modélisées via le modèle «Double New Amorphous».

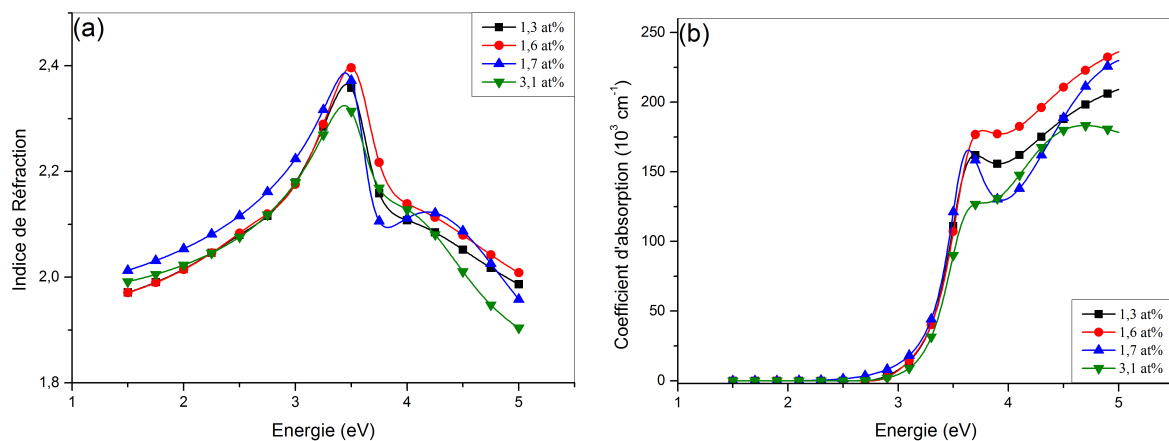


Figure 3.22: Dispersions de l'indice de réfraction (a) et du coefficient d'absorption (b) en fonction de l'énergie et pour les différents taux de dopage (obtenus pour les différentes valeurs de T_S).

La Figure 3.22 présente les évolutions en énergie de l'indice de réfraction (Figure 3.22a) et du coefficient d'absorption (Figure 3.22b) pour des films de ZnO:Eu déposés aux différentes températures de substrat. Globalement, nous constatons que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption évoluent de manière très similaires à ceux correspondant au ZnO massif. De plus, les fluctuations sont assez mineures entre les différents taux de dopage.

A partir des courbes donnant le coefficient d'absorption, nous pouvons en déduire le gap de Tauc et l'énergie d'Urbach dont les tracés en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt sont présentés sur la Figure 3.23.

Tout d'abord, nous observons que le gap optique (Figure 3.23a) dépend de la teneur en europium de manière chaotique en fonction du taux de dopage. Ce caractère aléatoire pourrait

s'expliquer par une compétition entre l'influence du dopage qui tend à détériorer la structure de la matrice et l'augmentation de la température T_S qui a un effet contraire. En effet, l'euprômium commence à ségréger à partir de $T_S = 573$ K (taux de dopage de 1,74 at%). A cette température, nous observons que le gap optique diminue de manière significative après avoir augmenté légèrement. Dans un premier temps, le dopage homogène endommage la qualité cristalline de la matrice (hausse de E_g) puis la ségrégation du dopant dans un deuxième temps permet à la matrice de retrouver des valeurs de gaps optiques inférieures. A 673 K, le gap optique accroît de manière modérée et ceci est dû au dopage important de l'euprômium (3,1 at% au lieu de 1,7 at%) qui tend à désorganiser la matrice malgré une signature importante du dopant à l'interface film/substrat.

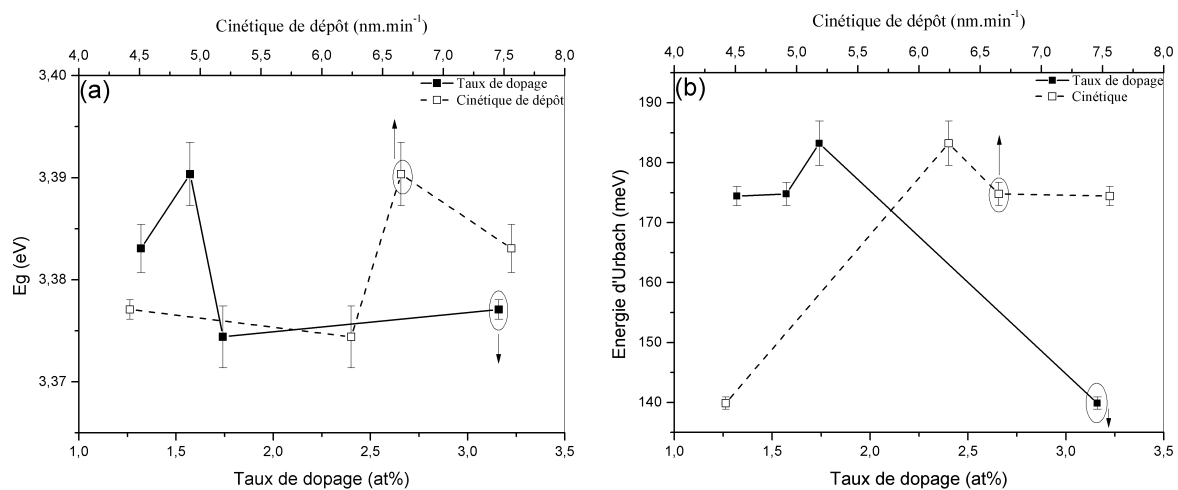


Figure 3.23: Gaps optiques obtenus par le tracé de Tauc (a) et énergie d'Urbach (b) en fonction du taux de dopage (carré noir plein et trait plein) et de la cinétique dépôt (carré noir vide et trait en pointillés).

Pour l'énergie d'Urbach (Figure 3.23b) qui, nous le rappelons, est un indicateur quantifiant les défauts intrinsèques ou/et extrinsèques du ZnO, nous constatons que le dopage en euprômium induit de manière générale des valeurs élevées (bien supérieures à 100 meV). Nous observons qu'elle tend à augmenter avec le taux de dopage (inversement avec la cinétique de dépôt) mais pour une température de substrat de 673 K, elle diminue fortement (de 180 à 140 meV). L'énergie d'Urbach croît légèrement à cause du dopage jusqu'à ce que l'apport de chaleur domine et permette une meilleure cristallisation du film provoquant une diminution de l'énergie d'Urbach. Ceci confirme les deux mécanismes en compétition qui modifient les propriétés optiques de nos films.

3.2.5 Propriétés structurales

3.2.5.1 Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des films ont été analysées par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano. La Figure 3.24 présente les diagrammes de diffraction centrés sur le pic de diffraction (002) du ZnO pour les films déposés aux quatre températures de substrat.

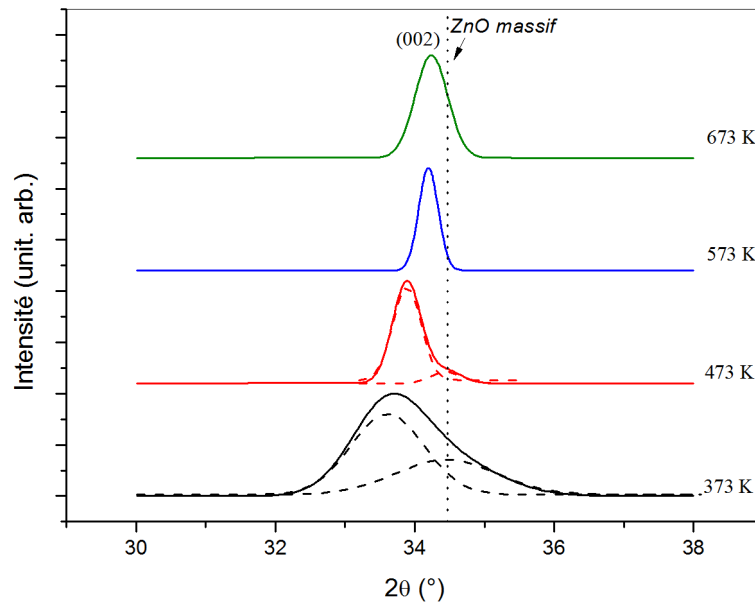


Figure 3.24: Diagrammes de diffraction pour le pic (002) des films de ZnO:Eu déposés à différentes températures de substrat. La ligne verticale en pointillés représente la position du pic de diffraction pour le ZnO massif.

A faible température T_S (373 K), le pic montre une certaine asymétrie alors que pour les plus fortes valeurs de T_S , l'asymétrie s'estompe. Dans le cas des films minces, cette asymétrie est le signe de micro-contraintes au sein du film [9]. De plus, la position du pic représentative de la valeur du paramètre c de la maille hexagonale du ZnO tend vers des valeurs d'angles (2θ) plus importantes lorsque T_S augmente. L'augmentation de l'angle signifie que le paramètre de maille diminue pour tendre vers celui du ZnO massif. Le paramètre de maille c décroît à partir d'une valeur de 0,532 nm pour $T_S = 373$ K pour atteindre la valeur de 0,523 nm à 673 K. Le fait que le paramètre c décroît avec la température de substrat indique que la matrice est de moins en moins déformée par les dopants qui ségrègent à l'interface film/substrat. Par ailleurs, la taille moyenne des grains, donnée par la largeur à mi-hauteur, montre qu'elle augmente avec la température de substrat jusqu'à 573 K (de 7 à 34 nm) mais qu'ensuite, elle diminue sensiblement pour une température de substrat de 673 K (taille moyenne des grains de 16 nm). Ceci

est une nouvelle indication qu'il existe une compétition entre la déformation du cristal de ZnO en présence d'euporium et la ségrégation des dopants du film avec la température de substrat qui tend à générer du ZnO moins dopé à la surface du film.

3.2.5.2 Microscopie électronique en transmission

La Figure 3.25a, présente une image de microscopie électronique en transmission en champ sombre pour un film élaboré à $T_S = 373$ K. La figure de diffraction correspondante est sur la Figure 3.25b. Nous remarquons que le film possède toujours une croissance colonnaire suivant la direction préférentielle [001] du ZnO. Cela se traduit par la présence d'un arc de réflexions intenses issues des plans (002) du ZnO. Cependant, la distribution angulaire importante de ces réflexions indique une texturation non optimisée pour cette valeur de T_S .

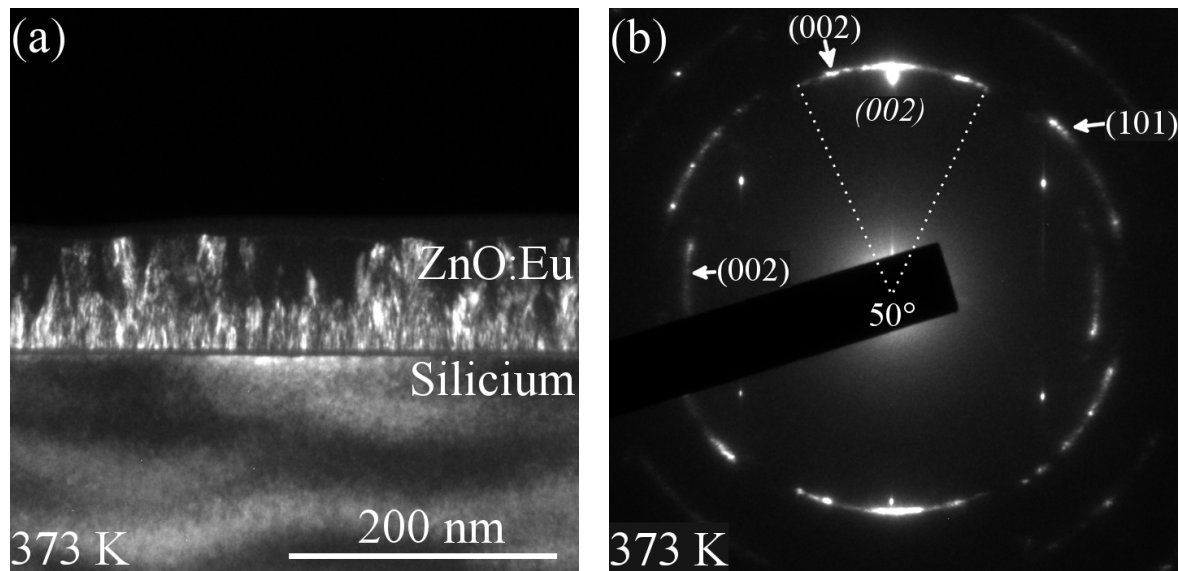


Figure 3.25: Image MET en champ sombre (a) et cliché de diffraction correspondant (b) pour un film de ZnO:Eu élaboré à $T_S = 373$ K.

La mesure de la taille moyenne des grains donne une valeur de 10 nm (sur un échantillon de 35 colonnes). Cette valeur est tout à fait en accord avec celle obtenue par la diffraction des rayons X.

3.2.6 Conclusion

Ici, nous avons mené une étude montrant l'influence de la température de substrat sur le taux de dopage et les propriétés des films de ZnO:Eu. Nous avons montré que, entre $T_S = 373$ K

et 673 K, le taux de dopage moyen en europium passe de 1,32 à 3,16 at%. Le dopant n'est pas uniformément réparti dans le film suivant la température de substrat. Dans le cas de films déposés avec des températures de substrat de 573 et 673 K, le dopant a tendance à diffuser vers l'interface film/substrat. Cette augmentation du taux de dopage avec la température de substrat entraîne aussi des déformations de la maille et limite la taille moyenne des grains mais qui s'estompent avec une élévation de T_S . Les évolutions des paramètres optiques (gap optique et énergie d'Urbach) trouvent une explication avec les effets combinés du taux de dopage et de la ségrégation des dopants sur la matrice.

3.3 Modification du taux de dopage par la variation de la distance inter-électrodes

Enfin, il y a un autre paramètre permettant de modifier le taux de dopage en europium. Il s'agit de la distance inter-électrodes. Partant du principe que, pour une distance inter-électrodes donnée, le rendement de pulvérisation varie en fonction de la nature des éléments constituant la cible, il nous a semblé intéressant d'étudier les éventuels effets de cette distance sur le taux de dopage de l'euporium et ses conséquences sur la structure des films de ZnO:Eu.

3.3.1 Paramètres de dépôt

Dans cette étude, nous avons fait varier la distance entre la cathode et l'anode pour deux états structuraux extrêmes des films de ZnO:Eu. Ces deux états structuraux extrêmes correspondent à deux états où le film de ZnO:Eu est faiblement cristallisé ou fortement cristallisé. Dans les paragraphes précédents, nous avons vu d'une part que pour des densités de puissances faibles, les films de ZnO:Eu présentent une qualité cristalline supérieure à ceux déposés à forte densité de puissance. Par ailleurs, nous avons également établi que des températures de substrat élevées favorisent l'élimination de défauts de la matrice [8, 10]. C'est pour ces raisons que nous avons choisi pour cette étude, les densités de puissance et les températures de substrat suivantes :

- Basse cristallinité (BC) : $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}/383 \text{ K}$
- Haute cristallinité (HC) : $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}/673 \text{ K}$

Pour les autres paramètres, le temps de dépôt a été fixé une épaisseur de 200 nm. Le nombre de pastilles d'oxyde d'euporium disposées sur la cible était de 14 afin de retrouver les taux de dopage des études précédentes. La pression et le flux d'argon durant le dépôt étaient

respectivement de 1,5 Pa et 2 sccm. Enfin, les distances inter-électrodes ont été fixées à 62, 66, 70, 74 mm. Au total, nous avons produit 8 films sur lesquels nous avons réalisé des analyses chimiques, structurales et optiques. Ces valeurs ont été choisies volontairement autour de la valeur optimale (70 mm) de la distance déterminée dans le cadre d'une étude précédente sur le dopage aux terres rares de l'oxyde de gallium.

3.3.2 Cinétique de dépôt

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la cinétique de dépôt en fonction de la distance entre la cible (cathode) et le substrat (anode) et ceci pour les deux conditions de cristallinités (basse (*BC*) et haute (*HC*) cristallinités). Les épaisseurs des films ainsi que les indices de réfraction et les coefficients d'absorption ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique.

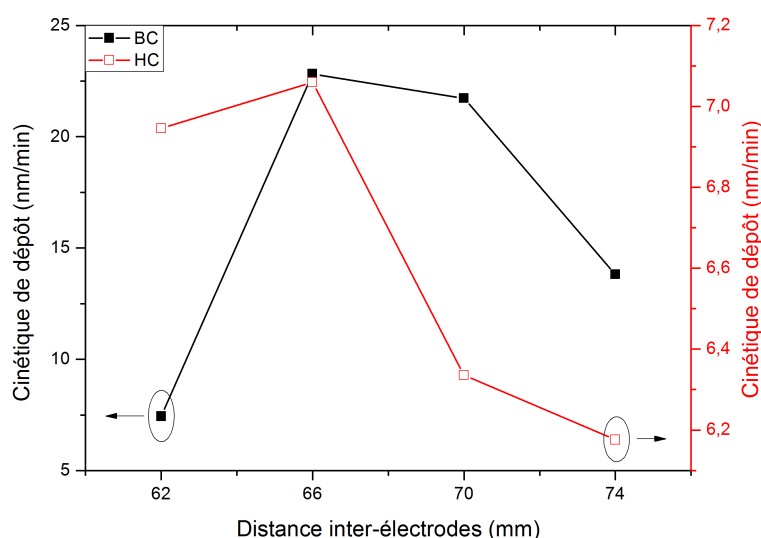


Figure 3.26: Évolution de la cinétique de dépôt avec la distance inter-électrodes pour les deux conditions de cristallinité (*BC* : carré noir plein et *HC* : carré rouge vide).

Sur la Figure 3.26, nous avons consigné la cinétique de dépôt en fonction de la distance inter-électrodes et cela pour les deux conditions extrêmes de dépôt. Nous observons qu'en cohérence avec l'étude précédente, la cinétique pour les conditions *BC* est supérieure à celle observée pour les conditions *HC*. Ceci est aussi en cohérence avec ce qui a été dit lors de l'étude du taux de dopage en fonction de la densité de puissance. Pour les films *BC*, la cinétique atteint un maximum d'environ $22,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ vers 66 mm pour ensuite décroître progressivement avec la distance inter-électrodes. La diminution de la cinétique est aussi visible pour les conditions *HC*. En effet, la cinétique décroît aussi progressivement avec la distance inter-électrodes mais la

variation est beaucoup moins importante que dans le cas précédent puisque la cinétique varie entre $7,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 66 mm et $6,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 74 mm. Ces variations de cinétiques sont simplement liées à la densité d'atomes pulvérisés en fonction de l'énergie des ions composant le plasma. L'influence de la distance inter-électrodes sur la cinétique est en relation avec la distribution spatiale des éléments pulvérisés. Cette distribution des éléments pulvérisés suivant la normale de la cible a été modélisée par Yamamura *et al.* [11]. Ils démontrent que la densité d'éléments pulvérisés diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la cible. Donc, plus on écarte le substrat de la cible, plus la probabilité qu'un atome puisse se déposer sur le substrat diminue. Cette baisse de probabilité induit effectivement une baisse de cinétique. Ceci est en accord avec les résultats observés.

3.3.3 Répartition des éléments chimiques au sein des films de ZnO:Eu

Les films de ZnO:Eu ont été analysés par spectrométrie de Rutherford (RBS) pour déterminer la composition chimique de nos films en utilisant le logiciel de traitement et de simulation RUMP. Un exemple de résultats de mesures RBS est présenté sur la Figure 3.27.

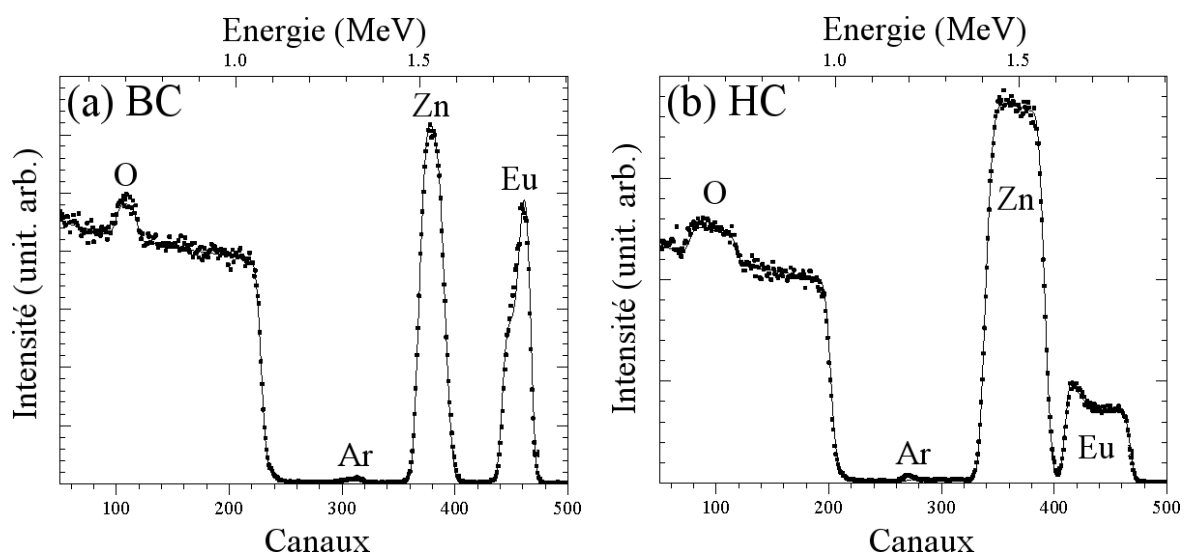


Figure 3.27: Exemples de spectres RBS obtenus pour des films déposés à une distance de 62 mm pour les deux conditions BC (a) et HC (b).

Ces spectres concernent deux films déposés avec les deux conditions BC et HC et pour une distance inter-électrodes de 62 mm. Sur chacun d'eux, les bandes correspondant aux éléments chimiques respectifs sont indiqués. Nous observons que la bande de l'euporium est plus intense pour les conditions BC que pour celles de HC. Ceci est cohérent avec une plus grande efficacité

de pulvérisation en fonction de la densité de puissance.

Issus des résultats RBS, nous avons répertorié dans le Tableau 3.3 les taux atomiques moyens pour chaque élément constituant le film de ZnO:Eu. A partir de ces derniers, nous avons illustré sur la Figure 3.28, l'évolution du taux de dopage en euporium sous les conditions *BC* et *HC*.

Conditions de dépôt	DIE (mm)	Zn (at%)	O (at%)	[O]/[Zn]	Eu (at%)	Ar (at%)
<i>BC</i>	62	41,38	51,35	1,24	6,42	0,83
	66	49,05	47,13	0,96	2,83	0,98
	70	47,44	47,44	1,00	4,15	0,94
	74	38,77	51,22	1,32	9,22	0,77
<i>HC</i>	62	49,25	47,17	0,95	2,58	0,99
	66	49,41	47,32	0,95	2,26	0,99
	70	49,44	48,07	0,97	1,49	0,98
	74	51,15	46,09	0,90	1,72	1,02

Tableau 3.3: Récapitulatif des taux atomiques moyens des éléments présents dans les films *BC* et *HC* en fonction de la distance inter-électrodes (DIE).

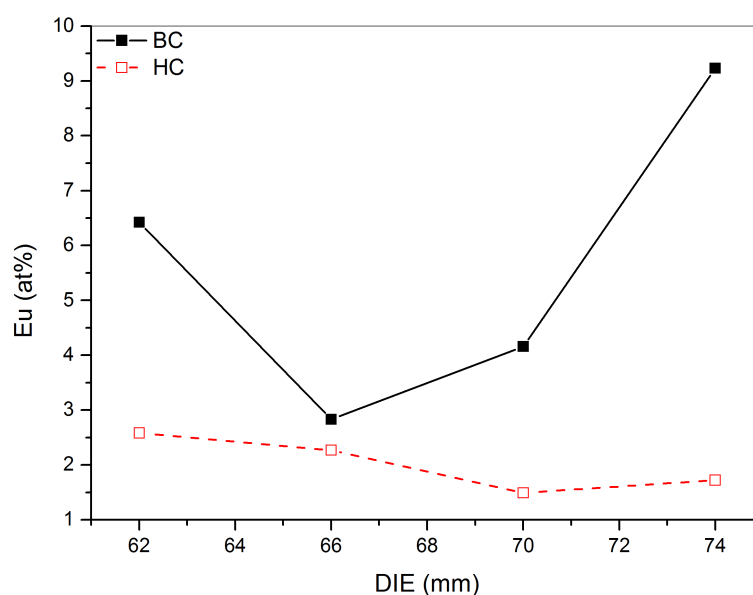


Figure 3.28: Taux de dopage moyens en euporium des films *BC* et *HC* pour différentes distances inter-électrodes.

A première vue, les taux de dopage en euporium sous les conditions *BC* et *HC* sont très différents et ne varient pas de la même manière. En effet, en conditions *BC*, les taux de dopage sont très variables et peuvent valoir entre 3 et 9 at%. Il est intéressant de noter que le taux de

dopage varie à l'inverse de la cinétique (Figure 3.26). Il est minimum pour une *DIE* de 66 mm et devient maximum aux *DIE* extrêmes (62 et 74 mm). Pour les conditions *HC*, l'évolution est toute autre. Hormis le cas de 70 mm, l'évolution est monotone décroissante. Le taux de dopage est de 2,6 at% pour une *DIE* de 62 mm et diminue à 1,7 at% pour une *DIE* de 74 mm.

La présence d'argon au sein du film de ZnO:Eu n'est pas étonnante car l'argon est le gaz avec lequel nous avons élaboré ces films dans la chambre de pulvérisation. La quantité d'argon est relativement constante à hauteur du pourcent atomique. Les données du Tableau 3.3 nous indiquent que la stœchiométrie du ZnO dépend aussi des conditions de dépôt (*BC* ou *HC*). Effectivement, pour les conditions *BC*, la densité de puissance est plus importante qu'en condition *HC*. Aussi, nous remarquons que le rapport $[O]/[Zn]$ change avec le taux d'euporium. Sur la Figure 3.29, nous avons tracé l'évolution des rapports $[O]/[Zn]$ en fonction du taux de dopage en europium. Pour des taux importants, un excès en oxygène est observé alors qu'un déficit est constaté pour les plus faibles taux de dopage (inférieurs à 4 at%). Dans notre cas, il y a un apport d'oxygène supplémentaire dans le film qui est contenu dans les pastilles d'oxyde d'euporium disposées sur la cible de ZnO. Ainsi, l'oxygène contenu dans les pastilles d'oxyde d'euporium comble le manque laissé par la différence de rendement de pulvérisation de la cible entre le zinc et l'oxygène.

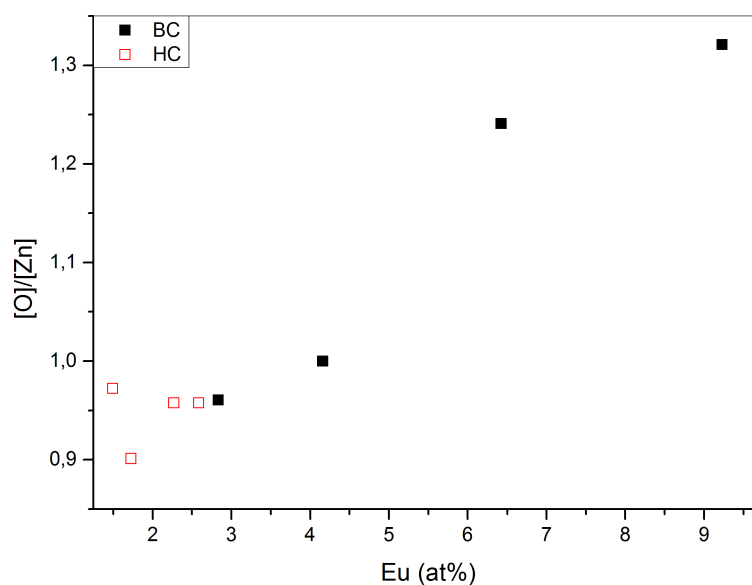


Figure 3.29: Évolution du rapport $[O]/[Zn]$ en fonction du taux de dopage en europium pour les deux conditions *BC* (carrés noirs pleins) et *HC* (carrés noirs vides).

Nous notons que lorsque le taux d'euporium tend vers zéro alors le film de ZnO n'est pas parfaitement stœchiométrique et possède encore des lacunes en oxygène. Il a été démontré

que le champ électrique appliqué entre les deux électrodes influe aussi sur la composition du film de ZnO [12]. Il en résulte un rendement de pulvérisation supérieur pour le zinc par rapport à celui de l'oxygène. Les spectres RBS nous renseignent aussi sur la répartition en épaisseur du zinc, oxygène et euporium. Les profils obtenus ont été tracés sur la Figure 3.30.

A première vue, les teneurs pour chaque élément dépendent à la fois de la condition sur la cristallisation du film (*BC* ou *HC*) ainsi que de la distance inter-électrodes. La dépendance avec la distance inter-électrodes est bien plus saisissante pour les films *BC* que pour les films *HC*. Pour les films *HC*, nous remarquons que les profils sont relativement homogènes sur toute l'épaisseur du film sauf à l'interface film/substrat où nous voyons apparaître une fine couche riche en oxygène et en euporium, et d'une épaisseur de 10^{16} atomes·cm⁻² (soit environ 7 nm). Cette couche d'oxyde est moins présente pour les films *BC*. Pour expliquer la formation de cette couche d'oxyde d'euporium, nous pouvons supposer que la ségrégation est exercée par l'apport d'énergie thermique durant le dépôt. Comme l'euporium est une terre rare faiblement soluble dans la matrice de ZnO, le chauffage du substrat durant le dépôt entraîne la migration hors de la matrice de ZnO. Cette migration s'observe de manière privilégiée à l'interface film/substrat.

Concernant les films *BC*, des hétérogénéités en taux d'euporium sont observées si l'on se place hors de la couche d'oxyde d'euporium à l'interface film/substrat. Effectivement, le taux de dopage varie entre 12 % au milieu du film alors qu'en haut ou en bas du film, le taux de dopage se situe entre 5 et 7 %. Il a été mentionné au chapitre 2, le fait que le plasma est plus instable pour des conditions de dépôt *BC*. Ceci se vérifie une fois de plus au travers des mesures chimiques donnant les distributions en épaisseur.

3.3.4 Propriétés optiques intrinsèques

Les mesures de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption pour chaque film ont été effectuées à l'aide de l'ellipsomètre spectroscopique. Les simulations à partir du modèle «New Amorphous», nous ont permis d'obtenir les résultats reportés sur la Figure 3.31.

De manière générale, les indices optiques des films de ZnO dopé évoluent à nouveau avec l'énergie de la même manière que ceux du ZnO massif. De plus, pour les films *HC*, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient assez peu les uns par rapport aux autres et en fonction du taux de dopage. Ceci reste en adéquation avec ce qui a été dit pour l'étude traitant de l'influence de la densité de puissance sur les propriétés des films de ZnO:Eu. Par contre, pour ce qui concerne les films *BC*, nous nous apercevons que le taux de dopage (beaucoup plus élevé) influence significativement les indices optiques et entraîne une diminution de l'indice de réfraction. Pour le coefficient d'absorption, l'aspect de la courbe se modifie jusqu'à perdre

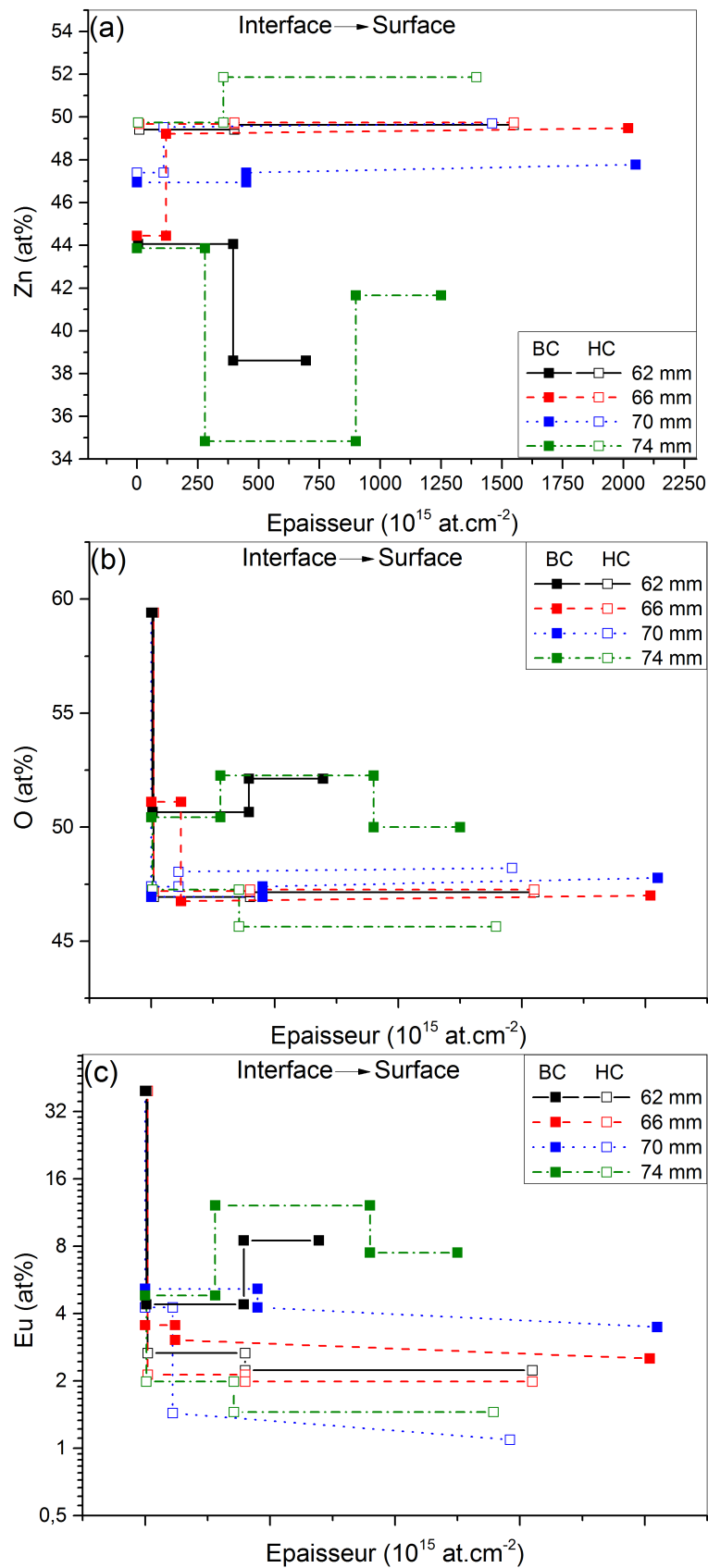


Figure 3.30: Évolutions des pourcentages atomiques du zinc (a), de l'oxygène (b) et de l'euro-pium (c) en fonction de la distance par rapport à l'interface exprimée en atomes par unité de surface.

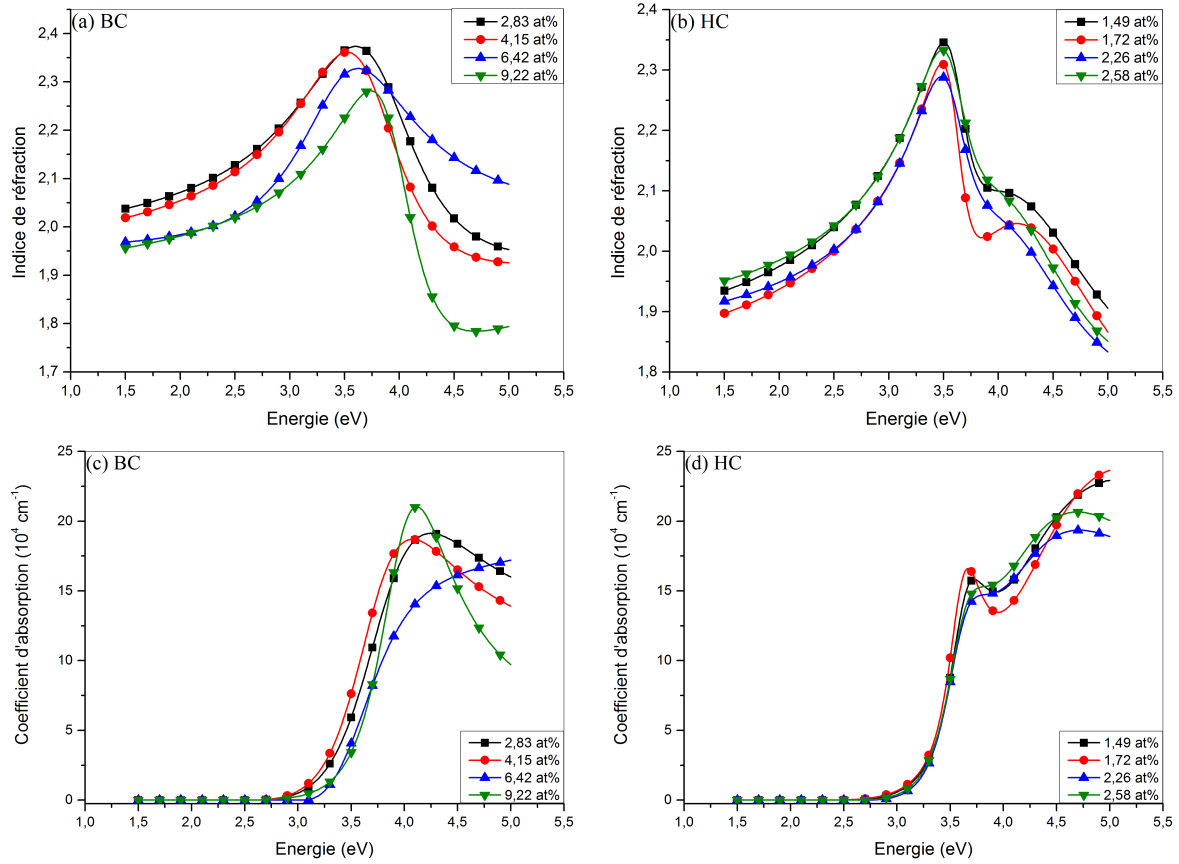


Figure 3.31: Dispersions en énergie de l'indice de réfraction (a,b) et du coefficient d'absorption (c,d) en fonctions des différents taux de dopage et pour deux conditions BC et HC.

son évolution classique d'un semiconducteur (évolution en $\sqrt{E - E_g}$). A partir du coefficient d'absorption, nous pouvons remonter au gap optique par le tracé de Tauc dont les valeurs obtenues sont présentées en Figure 3.32 en fonction du taux de dopage en euporium.

Sur la Figure 3.32, nous avons représenté l'évolution des valeurs expérimentales du gap optique par une droite (ligne en pointillés). Cette droite est décrite par la fonction :

$$E_g = 2,59 \cdot x + E_{g,0} \quad (3.3)$$

où E_g est la valeur du gap optique du ZnO:Eu, x , le taux de dopage en euporium et $E_{g,0}$, la valeur du gap optique lorsque le taux de dopage en euporium est nul. $E_{g,0}$ vaut 3,373 eV. Nous observons que le gap de Tauc augmente effectivement avec le taux de dopage. Pour de faibles taux de dopage (1 at%), le gap optique vaut 3,40 eV. Pour de forts taux de dopage (9 at%), le gap optique vaut 3,62 eV. Cette croissance des valeurs du gap optique sont en accord avec la déstructuration de la matrice avec le taux de dopage.

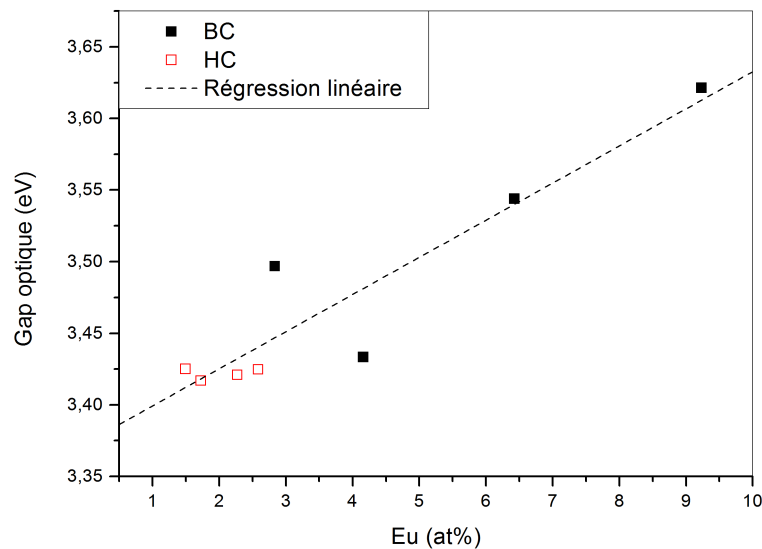


Figure 3.32: Évolution du gap de Tauc en fonction du taux de dopage en europium.

Cette évolution est due à l'effet Burstein-Moss [13, 14]. L'effet Burstein-Moss renseigne sur l'augmentation du gap d'un matériau avec le nombre de porteurs de charges. Dans le cas présent, l'euporium entraîne l'augmentation de la concentration des porteurs de charge (électrons dans le cas d'un dopage n). Cette augmentation du nombre de porteurs n'indique pas forcément que la conductivité sera elle même plus élevée, car dans la relation 1.9, nous devons tenir compte de la mobilité des porteurs. La mobilité étant liée à la structure de la matrice (présence de défauts, largeur des grains etc. . .), pour une même concentration de porteurs, il est possible d'obtenir des variations importantes en terme de conductivité des films à caractère isolant (σ inférieure à $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou plus ou moins conducteur (10^{-1} à $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Nous avons également déterminer les valeurs des énergies d'Urbach en fonction du taux de dopage. Malheureusement, elles ne présentent aucune cohérence, même si ces valeurs restent supérieures à 100 meV (valeur de référence du ZnO).

3.3.5 Propriétés structurales des films de ZnO:Eu

3.3.5.1 Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des films de ZnO:Eu ont été analysées à partir d'un diffractomètre de rayons X en géométrie Bragg-Brentano et en incidence rasante.

Sur la Figure 3.33, nous avons présenté les diagrammes de diffraction pour les deux conditions de croissance (HC et BC) et ce pour chacune des distances inter-électrodes. Nous pou-

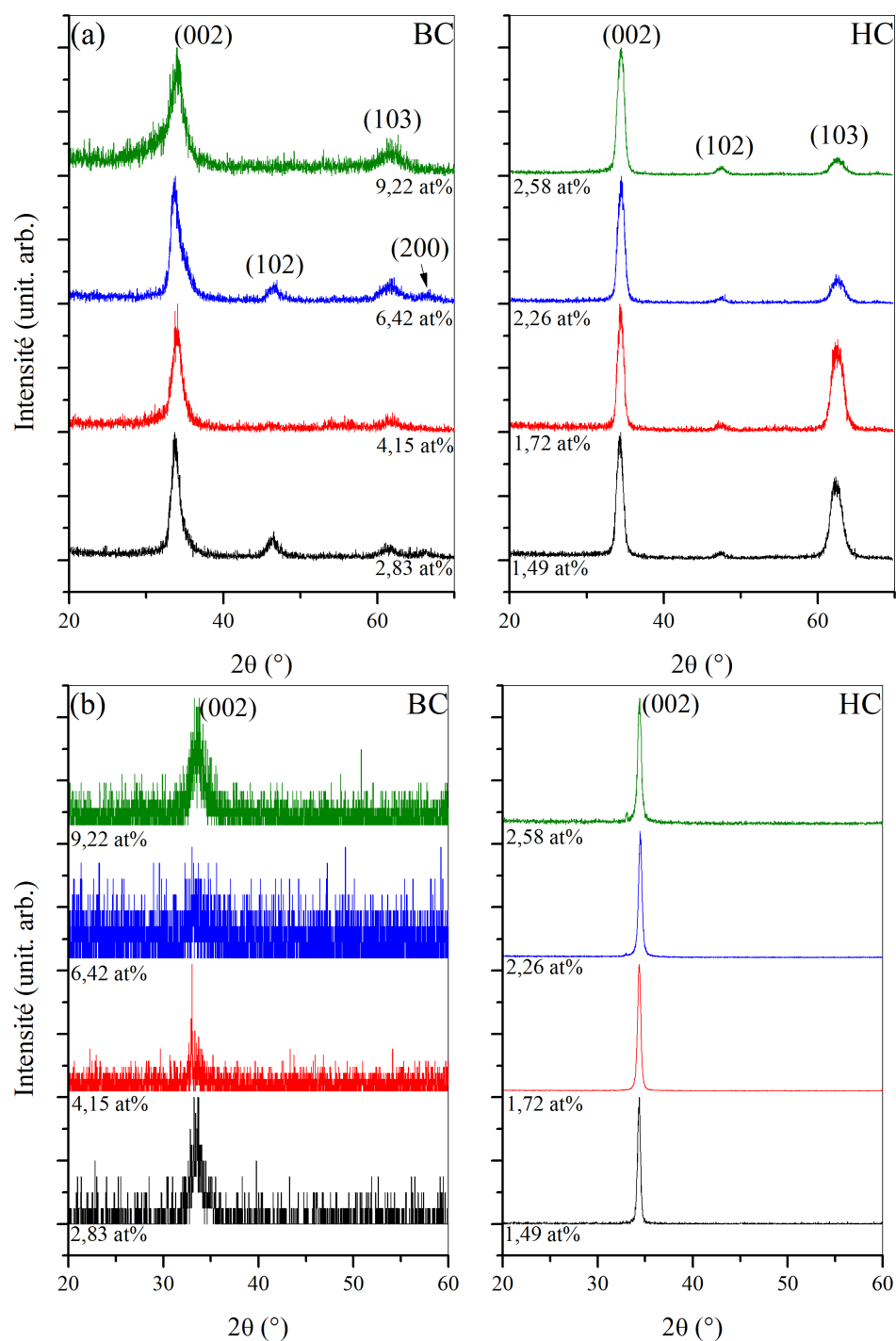


Figure 3.33: Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie d'incidence rasante (a) et en géométrie Bragg-Brentano (b) en fonction du taux de dopage et pour les films BC et HC.

vons observer que les films présentent une direction préférentielle [001] du ZnO. Cependant, l'influence des deux conditions de dépôt (*BC* et *HC*) est démontrée sur les diagrammes en géométrie Bragg-Brentano. Effectivement, nous constatons que les pics du ZnO correspondant à la réflexion de la famille de plans (002) est bien plus intense en conditions *HC* qu'en conditions *BC*. Cette différence d'intensité peut s'expliquer par le caractère bien plus amorphe des films *BC*. Cette «amorphisation» du film est certainement liée aux taux de dopage en europium importants (de 3 à 9 at%) et elle montre à quel point l'insertion du dopant induit des modifications structurales importantes. Pour vérifier cela, nous avons réalisé quelques observations en MET sur un film présentant un fort taux de dopage (9,22 at%)

3.3.5.2 Microscopie électronique en transmission

Il nous a semblé intéressant d'observer en MET un film fortement dopé afin d'estimer l'impact d'un fort dopage (9,22 at%) sur la structure.

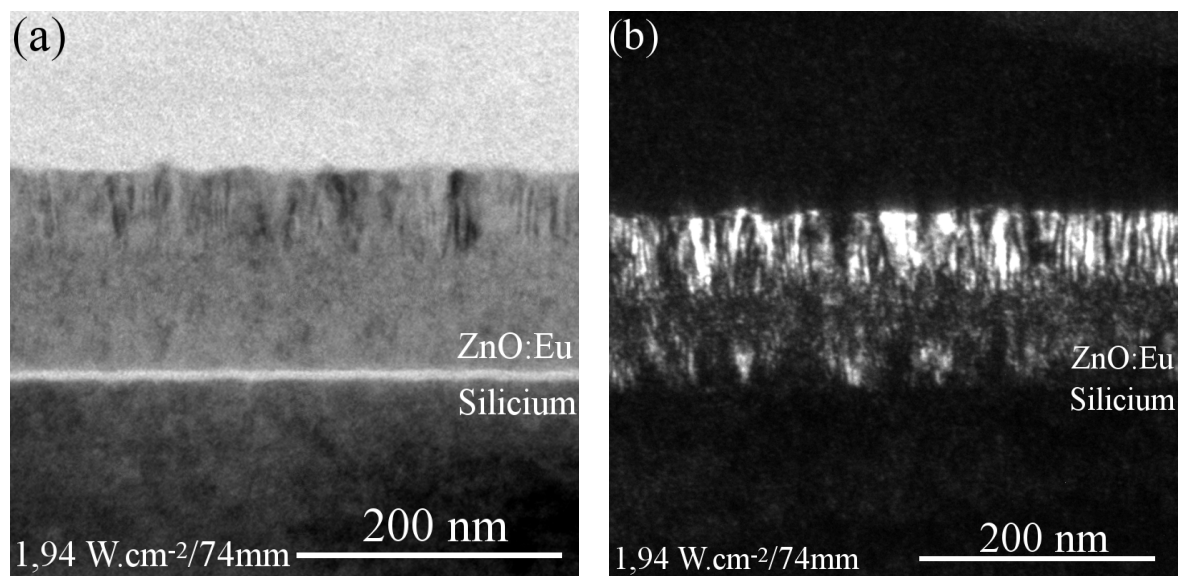


Figure 3.34: Images de microscopie électronique en transmission en champ clair (a) et champ sombre (b) pour le film le plus fortement dopé (9,22 at%).

Sur la Figure 3.34, nous avons présenté les images MET en champ clair et en champ sombre du film ZnO:Eu (9,22 at%). Nous observons que le film présente trois zones distinctes qui sont plus visibles sur l'image en champ sombre. A partir des contrastes observés sur l'image en champ sombre, on peut en déduire que le film est composé de deux parties hautement cristallisées ainsi qu'une partie centrale faiblement cristallisée. La partie hautement cristallisée est principalement située proche de la surface du film. Une autre région cristallisée est présente au

voisinage de l'interface film/substrat. Si nous corrélons cet état cristallin avec le taux de dopage montré sur la Figure 3.30, nous nous apercevons que ces deux zones sont plus faiblement dopées en euporium. La zone très enrichie en euporium (12 at%) est quant à elle, située entre les deux. Cet échantillon est représentatif de l'effet d'un dopage extrême sur la matrice sans traitement thermique. L'apport important d'euporium dans la partie centrale du film (12 at%) modifie tellement sa structure que le ZnO se présente sous une phase principalement amorphe. Lorsque le dopage en euporium diminue (sous la barre des 10 at%), la phase ZnO est de meilleure qualité cristalline et retrouve la texturation (002).

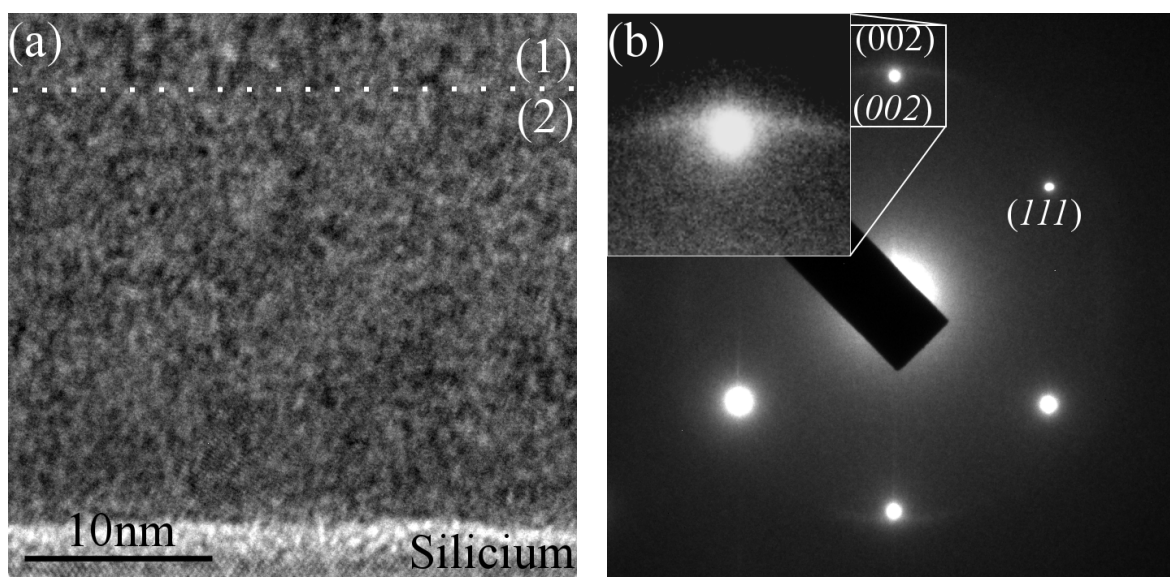


Figure 3.35: Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (a) et un cliché de diffraction électronique (b) au niveau de l'interface avec les tâches de diffraction du silicium (*italique*) et les tâches correspondant au ZnO (*normal*).

Sur la Figure 3.35a, nous montrons un exemple d'image MEHR du film proche de l'interface film/substrat, avec en zone (1), une partie cristallisée et en zone (2), une partie amorphe. La Figure 3.35b est le cliché de diffraction électronique issu principalement de la région 2 de l'image MEHR. Dans la partie amorphe, nous n'observons aucun plan cristallographique et donc aucune phase cristallisée correspondant à l'oxyde d'euporium (Eu_2O_3). En diffraction électronique, nous constatons que le film est fortement amorphe en comparaison avec le cliché obtenu avec la même densité de puissance en Figure 3.13b mais pour un taux de dopage de 3,16 at%. En effet, le cliché présente très peu de tâches hormis celles correspondant aux réflexions des électrons par les familles de plans du silicium. Nous observons uniquement un anneau diffus légèrement décalé des réflexions (002) du silicium. Il s'agit des réflexions (002) du ZnO. Cela

indique que le film, pour sa partie cristallisée, croit préférentiellement suivant la direction [001] du ZnO mais avec une distribution angulaire des directions [001] très large et diffuse traduisant des petites tailles de colonnes.

3.3.6 Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la distance inter-électrodes sur les propriétés des films de ZnO:Eu. et suivant deux conditions de cristallinité différentes. Les taux de dopage sont très conséquents pour les conditions *BC* mais l'évolution avec la distance inter-électrodes n'est pas linéaire. Suivant les conditions *BC* et *HC*, le comportement de la cinétique en fonction de la distance inter-électrodes (*DIE*) s'en trouve changé. En effet, une forte DP_{RF} entraîne un plasma relativement instable et perturbe l'homogénéité du dépôt. Les films analysés par la technique RBS montrent que la stœchiométrie du film est essentiellement liée à la teneur en europium dans le film. Ce constat est aussi admis pour le gap optique qui évolue linéairement avec le taux de dopage. Une texturation du film suivant la direction [001] du ZnO est à nouveau mise à jour par les analyses structurales. Toutefois, cette texturation est fortement compromise par l'ajout en excès d'europium qui déforme la matrice à tel point que la structure devient amorphe.

3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que le taux de dopage en europium pouvait être contrôlé avec la densité de puissance, la température de substrat et de la distance inter-électrodes. Une autre méthode plus triviale permettant de modifier le taux de dopage aurait consisté à modifier le nombre de pastilles d'oxyde d'europium placées sur la cible de ZnO. L'inconvénient majeur de cette approche tient du fait qu'il nous faudrait ouvrir complètement l'enceinte et rompre le vide à chaque fois. Le temps global de changement de configuration en comptant le pompage pour obtenir un vide assez poussé est de l'ordre de 2 à 3 jours. Par un souci d'efficacité, nous n'avons pas exploré cette piste.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous focaliser sur les propriétés de photoluminescence des films qui ont servi pour l'étude de la variation du taux de dopage avec la température de substrat. Ce choix a été motivé par le fait que premièrement, la distance inter-électrodes n'est pas un paramètre viable car non linéaire en fonction de la distance. La densité de puissance quant à elle, permet bien de modifier le taux de dopage mais au détriment de la structure

cristalline. C'est pourquoi nous avons choisi pour la suite les films élaborés avec différentes températures de substrat.

Avec tout ce qui a été mentionné plus tôt, nous allons nous concentrer dans le chapitre suivant, sur les deux propriétés essentielles d'une diode électroluminescente, c'est à dire : la luminescence de la terre rare puis les propriétés électriques des films ZnO:Eu. Des traitements thermiques seront également envisagés afin d'optimiser ces propriétés.

Bibliographie

- [1] T. Tsuji, Y. Terai, M. H. B. Kamarudin, K. Yoshida and Y. Fujiwara, *Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Luminescence **132** (2012) (12), pp. 3125 – 3128
- [2] P. C. Zalm, *Energy dependence of the sputtering yield of silicon bombarded with neon, argon, krypton, and xenon ions*, Journal of Applied Physics **54** (1983) (5), pp. 2660–2666
- [3] Y. Y. Huang, A. Sarkar and P. C. Schultz, *Relationship between composition, density and refractive index for germania silica glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **27** (1978) (1), pp. 29–37
- [4] R. C. Rai, *Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films*, Journal of Applied Physics **113** (2013) (15), p. 153508
- [5] S. Bang, S. Lee, J. Park, S. Park, W. Jeong and H. Jeon, *Investigation of the effects of interface carrier concentration on ZnO thin film transistors fabricated by atomic layer deposition*, Journal of Physics D: Applied Physics **42** (2009) (23), p. 235102
- [6] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J.-L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui and A. Dinia, *Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering*, Journal of Applied Physics **107** (2010) (12), p. 123522
- [7] V. Timoshevskii, Y. Ke, H. Guo and D. Gall, *The influence of surface roughness on electrical conductance of thin Cu films: An ab initio study*, Journal of Applied Physics **103** (2008) (11), p. 113705
- [8] Y. Zhao, Y. Jiang and Y. Fang, *The influence of substrate temperature on ZnO thin films prepared by {PLD} technique*, Journal of Crystal Growth **307** (2007) (2), pp. 278 – 282

-
- [9] P. E. Di Nunzio, S. Martelli and R. Ricci Bitti, *A Monte Carlo estimate of crystallite-size and microstrain distribution functions from X-ray line broadening*, Journal of applied crystallography **28** (1995) (2), pp. 146–159
- [10] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z.-Y. Xiong, J.-X. Wang and B.-C. Yang, *Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering*, Optics Communications **282** (2009) (2), pp. 247–252
- [11] Y. Yamamura and M. Ishida, *Monte Carlo simulation of the thermalization of sputtered atoms and reflected atoms in the magnetron sputtering discharge*, Journal of Vacuum Science & Technology A **13** (1995) (1), pp. 101–112
- [12] M. J. Brett, *Stoichiometry control mechanisms of bias sputtered zinc oxide films*, Ph.D. thesis (1985)
- [13] E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Physical Review **93** (1954) (3), pp. 632–633
- [14] T. S. Moss, *The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide*, Proc. Phys. Soc. B **67** (1954) (10), p. 775

Propriétés physiques des films de ZnO:Eu et effet des traitements thermiques *ex situ*

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés de luminescence ainsi qu'aux propriétés électriques des films de ZnO dopé à l'euporium. Dans un premier temps, nous nous attarderons sur les propriétés des films sans traitement thermique *ex situ*. Ensuite, nous regarderons les effets de traitements thermiques *ex situ* sur ces propriétés dans le but de cerner des conditions favorisant leur amélioration. Les films de ZnO:Eu utilisés dans ce chapitre proviennent de l'étude sur la variation du taux de dopage en fonction de la température de substrat présentée dans le chapitre précédent (cf. paragraphe 3.2 du chapitre 3).

4.1 Propriétés des films de ZnO:Eu sans traitement thermique *ex situ*

4.1.1 Propriétés de luminescence

L'insertion de l'euporium dans le ZnO nous permet en théorie d'obtenir de la luminescence dans le domaine du rouge-orange (à partir de 590 nm) et dont l'émission la plus intense est située vers 615 nm. Cependant, nous savons que cette émission (à 615 nm) est sensible à l'environnement cristallin de par la symétrie du site sur lequel l'ion Eu^{3+} est situé. Pour cela, nous avons pratiqué sur nos films des expériences de photoluminescence. Les propriétés de photoluminescence des films de ZnO:Eu ont été mesurées à partir de deux sources optiques d'excitation de longueurs d'onde de 270 et 360 nm. Ces longueurs d'onde ne sont pas arbitraires car elles correspondent aux excitations de la matrice et de l'ion Eu^{3+} à des degrés plus ou moins importants. En effet, à une longueur d'onde d'excitation de 360 nm, nous excitions bien l'euporium mais avec une efficacité plus faible qu'avec une longueur d'onde de 270 nm. Aussi,

ces valeurs sont toutes dans le domaine de l'ultraviolet dont les énergies sont au-delà du gap de ZnO. C'est pourquoi, pour chacune de ces longueurs d'onde d'excitation, la matrice absorbe les photons. Pour l' Eu^{3+} , le fait d'exciter le film à 270 nm permet à un électron du niveau fondamental $^7\text{F}_0$ de transiter vers les niveaux dits «ETC». Les niveaux ETC ou Etats de Transfert de Charge, sont des niveaux représentant un transfert de charge entre l'ion Eu^{3+} et l'anion O^{2-} . A 360 nm, c'est un électron de l' Eu^{3+} du niveau fondamental qui migre vers le niveau $^5\text{D}_4$. Ce choix de longueur d'onde nous permet de déterminer si l'euprium est optiquement actif ou s'il existe un mécanisme de transfert d'énergie possible entre la matrice et le dopant. Enfin, nous présenterons aussi les spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission située à 615 nm (transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'euprium).

4.1.1.1 Spectres de photoluminescence

La Figure 4.1 présente tous les spectres normalisés en intensité, obtenus pour les deux longueurs d'onde d'excitation évoquées précédemment et pour chaque température de substrat.

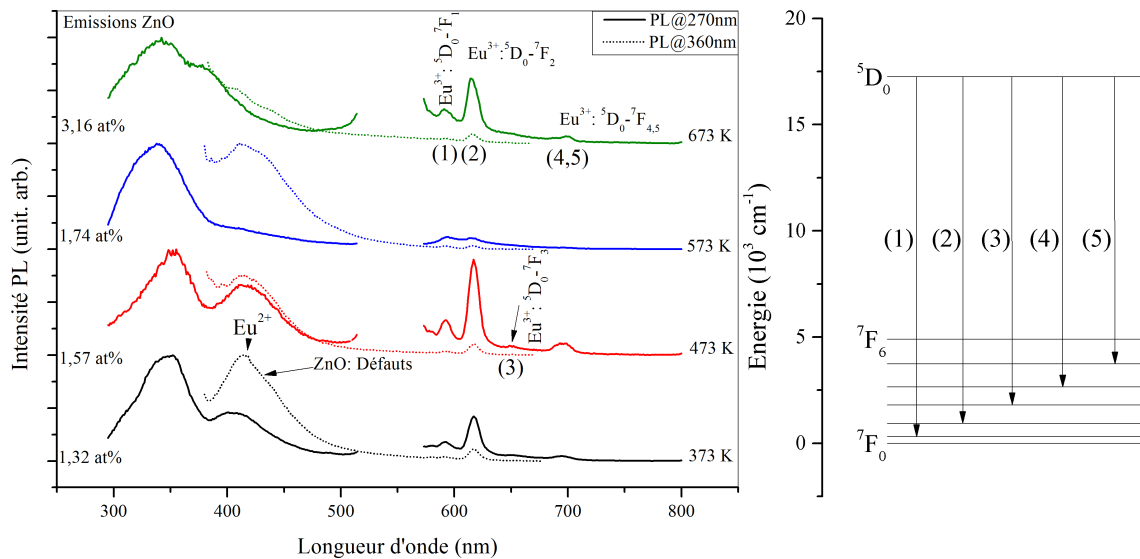


Figure 4.1: Spectres de photoluminescence pour les longueurs d'onde d'excitation de 270 nm (trait plein) et de 360 nm (trait pointillé) pour chaque température de substrat.

Pour une excitation à 270 nm, nous obtenons deux types de luminescence : la luminescence provenant de la terre rare ainsi que celle générée par la matrice de ZnO. La luminescence de la terre rare est caractérisée par plusieurs pics d'émission situés aux longueurs d'onde suivantes : 591, 615, 650, 690 et 700 nm. Chaque pic est lié à une transition intraconfigurationnelle précise de l'ion Eu^{3+} . Comme il est indiqué sur le spectre enregistré à 673 K, ces transitions

sont respectivement $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$. Cela montre que l'euporium est optiquement actif. Ensuite, nous avons la luminescence émise par la matrice de ZnO. Cette émission est localisée pour une gamme de longueurs d'onde comprises entre 300 et 450 nm. Nous pouvons diviser cet intervalle en deux parties qui proviennent de deux sources d'émission différentes. Dans le domaine de l'ultraviolet (300–400nm), la luminescence est issue de transitions entre le bas de la bande de conduction vers le haut de la bande de valence. Cependant, ce pic, appelé pic excitonique, n'est réellement présent que pour le film déposé à une température de substrat de 673 K. Il est situé vers 380 nm et il donne une indication sur la qualité cristalline du film de ZnO:Eu. En effet, lorsque le film est déposé pour des températures de substrat plus faibles, seules les émissions de la matrice situées vers 340 nm et celles provenant des défauts apparaissent sur les spectres. Ces dernières correspondent aux bandes dans la gamme du visible (400–800 nm). Les défauts de la matrice de ZnO sont soit de types intrinsèques (Zn_i : zinc interstitiel, V_{Zn} : lacune en zinc etc. . .) soit de types extrinsèques par l'ajout d'euporium dans la matrice qui peuvent être Eu_{Zn} : euporium en substitution au zinc ou Eu_i : euporium interstitiel. Nous savons que la position idéale de l'euporium dans la matrice de ZnO est la substitution au zinc dont le niveau énergétique est situé à 0,19 eV en dessous de la bande de conduction [1, 2]. Par ailleurs, l'émission possible de l'euporium divalent (Eu^{2+}) est aussi à considérer. Effectivement, nous savons que l'émission de l'euporium divalent dépend de la matrice dans laquelle il est inséré. Plus particulièrement dans le ZnO, son émission apparaît vers 420 nm [3]. Dans notre cas, l'émission de l'euporium Eu^{2+} se superpose avec celle des défauts cristallins du ZnO. Lorsque nous nous éloignons de la résonance de l'euporium trivalent (excitation à 360 nm) la présence du pic situé à 615 nm paraît plus faible au regard de l'intensité émise par la matrice de ZnO. Aussi, les intensités de ces pics ont été analysées afin de comprendre comment peut varier l'émission de l'ion Eu^{3+} dans les films de ZnO:Eu.

4.1.1.2 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt

Il est possible de déterminer à partir d'un spectre de photoluminescence, les propriétés d'émission des terres rares en particulier celle de l'ion Eu^{3+} . En effet, l'émission radiative spontanée de l'ion Eu^{3+} vers 615 nm est très sensible à la symétrie du site sur lequel il est placé. Plus la symétrie est importante, plus cette émission tend à s'atténuer. Pour vérifier ce point, nous allons employer le formalisme de Judd-Ofelt. Ce formalisme nous permet de déterminer les paramètres représentant l'influence de l'environnement sur la propriété de luminescence des terres rares. Il est aussi possible de connaître la probabilité de transition représentée par le coefficient d'Einstein noté A_{0-J} . Le chiffre zéro indique que le niveau de départ est 5D_0 avec $J=$

0 (J est le moment cinétique total de l'électron au niveau 5D_0). Le facteur J qui suit, représente le moment cinétique total du niveau 7F_J . Plus la valeur de A_{0-J} est élevée, plus on peut s'attendre à une intensité conséquente de la transition. Dans le cas d'une transition dite «dipolaire électrique forcée» qui est le cas de la transition principale de l'ion Eu^{3+} à 615 nm, le coefficient d'Einstein s'écrit de manière générale :

$$A_{0-J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda_{0-J}^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left\langle ^5D_0 | U^{(i)} | ^7F_{2,4,6} \right\rangle^2 \quad (4.1)$$

Où e est la charge de l'électron, λ_{0-J} , la longueur d'onde d'émission, ϵ_0 , la permittivité diélectrique du vide et χ , un facteur de correction qui tient compte de l'effet de champ local de Lorentz. Ce facteur de correction s'exprime en fonction de l'indice de réfraction du milieu par la relation $n^2(n^2 + 2)/9$ [4]. Ici, l'indice de réfraction vaut à peu près 2. Aussi, Ω_i est le paramètre de Judd-Ofelt. Il nous renseigne sur l'influence de l'environnement sur l'émission à 615 nm. En d'autres termes, plus cet environnement présentera une symétrie importante et plus la valeur de ce paramètre sera faible. Ce paramètre a la dimension d'une surface (exprimée en pm^2). Dans le cas de transitions sensibles telles que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à 615 nm, Ω_2 est lié au degré de covalence de la liaison europium-ligand mais aussi à l'environnement cristallin du site sur lequel l'ion est placé [5]. Enfin $\left\langle ^5D_0 | U^{(i)} | ^7F_{2,4,6} \right\rangle^2$ sont les éléments de matrices de l'opérateur tenant compte de l'interaction dipolaire électrique. Les éléments de matrice non-nuls sont $\left\langle ^5D_0 | U^{(i)} | ^7F_2 \right\rangle^2$ et $\left\langle ^5D_0 | U^{(i)} | ^7F_4 \right\rangle^2$ et valent respectivement 0,0032 et 0,0023 [6]. Cependant, l'élément de matrice $\left\langle ^5D_0 | U^{(i)} | ^7F_6 \right\rangle^2$ est très faible et dans notre cas, le pic n'a jamais été observé ce qui ne nous permet pas d'obtenir le paramètre Ω_6 .

De plus, pour calculer les paramètres Ω_2 et Ω_4 , nous utiliserons le coefficient d'Einstein pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Cette transition est une transition de type dipolaire magnétique et cette transition n'est pas sensible à l'environnement cristallin. Elle peut donc être utilisée comme référence et vaut $51,90 \text{ s}^{-1}$ [7]. De plus, nous pouvons relier le rapport d'intensité de luminescence avec le rapport des coefficients A_{0-J} par :

$$\frac{A_{0-J}}{A_{0-1}} = \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\lambda_{0-J}}{\lambda_{0-1}} \quad (4.2)$$

Finalement, les coefficients A_{0-2} et A_{0-4} s'obtiennent par :

$$A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\lambda_{0-J}}{\lambda_{0-1}} \quad (4.3)$$

Il est important de noter que seuls les spectres de photoluminescence obtenus avec une

excitation de longueur d'onde de 270 nm, nous permettent de calculer à la fois A_{0-2} et A_{0-4} . Pour les spectres obtenus pour l'excitation de 360 nm, seul A_{0-2} sera calculé. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.1.

λ_{exc} (nm)	Taux de dopage (at%)	[Eu] (10^{21} cm $^{-3}$)	A_{0-2} (s $^{-1}$)	A_{0-4} (s $^{-1}$)	Ω_2 (pm 2)	Ω_4 (pm 2)
270 nm	1,32	1,04	450,73	65,07	1,21	0,36
	1,57	1,12	310,90	28,54	0,85	0,16
	1,74	1,30	45,30	8,03	0,12	0,04
	3,16	2,51	321,32	20,58	0,84	0,11
360 nm	1,32	1,04	354,26	—	0,95	—
	1,57	1,12	273,06	—	0,74	—
	1,74	1,30	97,80	—	0,26	—
	3,16	2,51	339,77	—	0,89	—

Tableau 4.1: Constantes d'Einstein et coefficients de Judd-Ofelt pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ et pour chaque longueur d'onde d'excitation le tout en fonction du taux de dopage.

Dans la littérature, les valeurs des constantes A_{0-2} et A_{0-4} varient selon les propriétés cristallines de la matrice de ZnO. A titre d'exemple, Kumar *et al.* [5] ont fait varier la teneur en europium dans la matrice et trouvent des valeurs pour les coefficients A_{0-2} et A_{0-4} allant respectivement de 82 à 136 s $^{-1}$ et de 59 à 27 s $^{-1}$ pour un taux de dopage variant de 1 à 6 mol%. Dans notre cas, les valeurs sont bien supérieures et la tendance montre une diminution avec le taux de dopage pour revenir à des valeurs supérieures pour un taux de dopage de 3,16 at%. A partir de ces coefficients, nous avons pu calculer les deux paramètres Ω_2 et Ω_4 dont les valeurs sont consignées dans le Tableau 4.1. Nous constatons que les valeurs obtenues sont assez proches de celles trouvées par Kumar *et al.* [5]. Cependant, nous remarquons que Ω_2 décroît avec le taux de dopage et de ce fait, la symétrie du site sur lequel l'ion Eu $^{3+}$ est placé augmente. Ceci semble être en contradiction avec ce qui a été dit auparavant, puisque l'ajout d'euporium déforme la structure et donc probablement aussi le site de l'euporium trivalent. Néanmoins, le fait que les films de ZnO:Eu soient chauffés durant le dépôt améliore dans une certaine mesure la qualité cristalline et compense certainement les méfaits de l'ajout d'euporium sur la structure. Cela pourrait expliquer la diminution de Ω_2 jusqu'à une température de 573 K (1,74 at%). Enfin, l'apport de chaleur n'est cependant pas suffisant pour compenser à terme un taux de dopage «important». Pour une température de substrat de 673 K et un taux de dopage de 3,17 at%, nous constatons que Ω_2 augmente à nouveau pour atteindre une valeur proche de celle trouvée pour des films faiblement chauffés. Par ailleurs, l'intensité de luminescence émise par les films de ZnO:Eu élaborés à différentes températures de substrat ne semble pas être constante avec l'excitation. Pour cela, nous présentons sur la Figure 4.2, l'intensité du pic à 615 nm en fonction de la concentration en europium et pour les deux longueurs d'onde d'excitation.

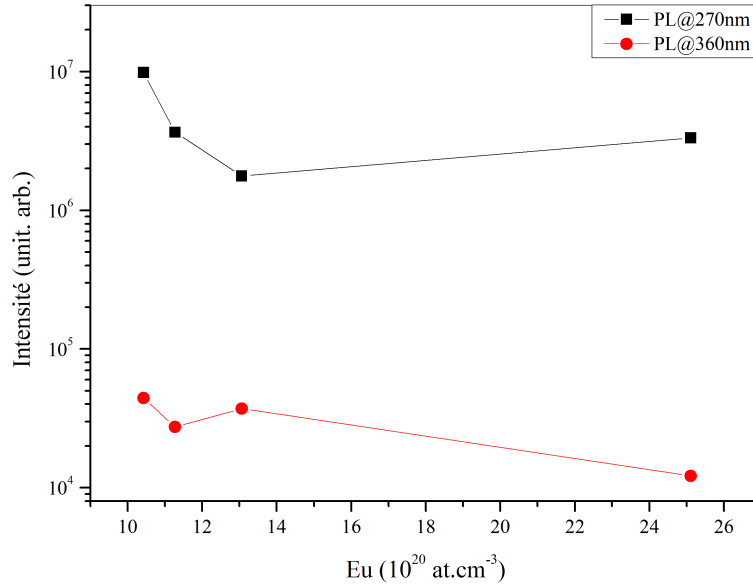


Figure 4.2: Intensité de luminescence pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pour les deux longueurs d'onde d'excitation (270 et 360 nm) en fonction de la concentration en europium dans le film.

A première vue, la tendance générale de l'évolution de l'intensité émise vers 615 nm ressemble fortement à celle des paramètres de la théorie de Judd-Ofelt. En effet, pour chaque longueur d'onde d'excitation, l'émission diminue lorsque la concentration en dopant croît jusqu'à $1,3 \cdot 10^{21}$ atomes·cm⁻³. Théoriquement, l'émission lumineuse produite par une terre rare devrait être proportionnelle à la concentration d'émetteurs. Néanmoins, ceci n'est absolument pas observé dans notre cas. Cela veut dire qu'il existe divers mécanismes qui entraînent l'extinction de la luminescence de l'euporium trivalent. Ces mécanismes peuvent être une interaction entre émetteurs (effet d'extinction ou effet «quenching») ou plus généralement des effets non radiatifs. La nature de l'interaction entre émetteurs est d'ordre électromagnétique et se présente comme une interaction entre multipôles électriques (ex : dipôle-dipôle, dipôle- quadrupôle, etc. . .). L'extinction de luminescence peut être modélisée par la relation donnant l'intensité totale émise par l'ion émetteur (relation 4.4 [8]).

$$I_0 = C_{Eu} \frac{k}{1 + \beta C_{Eu}^{Q/3}} \quad (4.4)$$

Avec I_0 , l'intensité émise par l'euporium à 615 nm, C_{Eu} , la concentration en euporium (en cm⁻³), k et β sont des constantes et enfin Q , la constante qui reflète le type d'interaction multipolaire entre deux ions ($Q=6, 8$ et 10 pour des interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, respectivement). Avec les résultats obtenus, nous observons que

le paramètre Q vaut -8,6 pour les faibles concentrations (ce qui correspond aux températures de substrat de 373 K à 573 K). Cela montre que ce modèle n'est pas valable et que ce n'est pas la concentration en europium qui influe sur les propriétés de luminescence. Nous pouvons donc supposer que ce sont les propriétés structurales du film de ZnO:Eu qui sont à l'origine des fluctuations de la luminescence de l'ion Eu^{3+} .

La preuve de la présence de l'ion Eu^{2+} dans une matrice de ZnO a été relatée dans la littérature par des expériences XPS [9]. La luminescence de celui-ci est située aux alentours de 400 à 420 nm ce qui coïncide avec ce qui a été observé sur nos spectres acquis pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Aussi, il est possible que cette émission ne soit pas exclusivement celle de l'euporium divalent. Une contribution des défauts de la matrice (intrinsèques ou extrinsèques) peuvent aussi être envisageable. Évidemment, si l'euporium se présente sous la forme divalente, alors la concentration en élément trivalent sera plus faible avec la concentration en terre rare. En effet, nous allons voir plus loin que l'équilibre électrochimique entre les formes trivalentes et divalentes dépend aussi de la concentration initiale en dopant.

Enfin, nous observons que l'efficacité de luminescence est fonction de la longueur d'onde d'excitation. En effet, au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente (ou diminution de l'énergie), nous remarquons que la luminescence émise diminue quasiment d'un ordre de grandeur. Nous allons corréliser ces données avec les spectres de photoluminescence d'excitation (PLE) présentés dans le paragraphe suivant.

4.1.1.3 Spectres de photoluminescence d'excitation

Sur la Figure 4.3, nous avons rassemblé les différents spectres de PLE pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm et pour chacun des taux de dopage. Ces spectres montrent diverses origines permettant l'émission à 615 nm. Il faut préciser que l'émission détectée en PLE ne différencie pas l'émission qui peut provenir de la matrice via les défauts et l'émission de la terre rare.

Les canaux d'excitation permettant l'émission à 615 nm peuvent être répertoriés suivant si l'excitation est en résonance ou non avec la terre rare. Dans le cas, d'une excitation en résonance avec l'euporium, nous observons des pics/bandes situés vers 275, 376, 392, 413, 464, 531 et 577 nm. Ces pics correspondent à des transitions possibles d'excitation de l'euporium qui sont respectivement : transfert de charge (ETC) $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ et ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. Dans la partie visible, nous remarquons que les pics à 464, 531 et 577 nm ont tendance à disparaître avec la température de substrat. Ceci indique qu'au fur et à mesure que le film améliore sa cristallinité, le nombre de canaux possibles correspondant

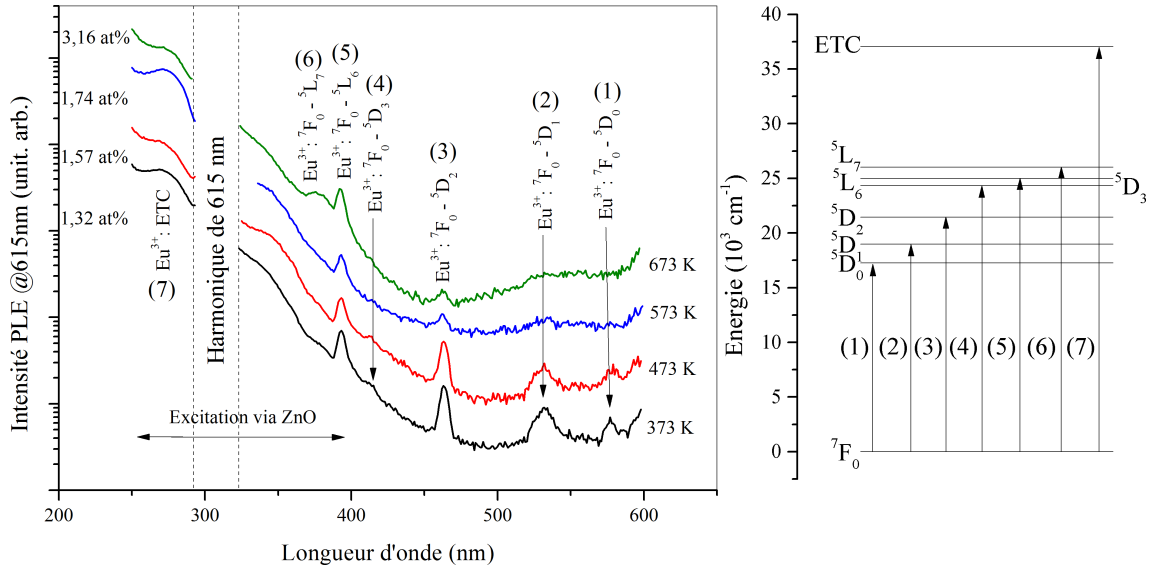


Figure 4.3: Spectres de photoluminescence d'excitation pour l'émission située à 615 nm pour chaque température de substrat.

à la luminescence de l'euporium diminue. Exciter dans le visible permet également l'excitation d'un électron de la bande de valence de la matrice vers des états intermédiaires dans la bande interdite. Ces états sont issus des défauts intrinsèques ou extrinsèques du ZnO. Par ailleurs, un autre point important concerne la symétrie de l'environnement du site sur lequel l'ion Eu^{3+} est placé. Nous avons vu avec les paramètres de Judd-Ofelt que Ω_2 était un indicateur de la symétrie du site. De ce fait, la luminescence de l' Eu^{3+} est plus favorable pour des températures de substrat faibles (un taux de dopage faible). Il faut donc un environnement relativement amorphe ou désordonné pour obtenir une efficacité de luminescence assez «élevée».

Bien évidemment, nous ne pouvons évoquer ces spectres de PLE sans discuter d'un possible transfert d'énergie entre la matrice et la terre rare. Nous avons excité nos films à partir de deux longueurs d'excitation, qui nous le rappelons, sont de 270 et 360 nm. Ces longueurs d'onde d'excitation sont en résonance avec la terre rare. Cependant, sur les spectres de PLE, nous n'observons aucun pic significatif placé à 360 nm. Ceci démontre que la terre rare n'est pas excitée directement mais utilise la matrice pour pouvoir émettre à 615 nm. Dans ce cas, nous pouvons affirmer que la seule longueur d'onde d'excitation en résonance avec la terre rare est de 270 nm. Nous insistons sur le fait que ces deux longueurs d'onde excitent aussi la matrice de ZnO puisque l'énergie du photon est bien au-delà de l'énergie du gap du ZnO. En considérant le profil général des spectres de PLE, nous observons que la luminescence émise à 615 nm décroît avec la longueur d'onde d'excitation à l'instar du coefficient d'absorption (exemple

sur la Figure 3.22). En reprenant la Figure 4.3 qui donne l'intensité PL à 615 nm pour chacune des longueurs d'onde d'excitation, nous remarquons qu'elle suit aussi cette tendance à la baisse montrée précédemment. Ceci nous conforte dans l'idée qu'il existe un possible transfert d'énergie entre la matrice et la terre rare.

Un mécanisme possible de transfert d'énergie entre la matrice et la terre rare consisterait en une excitation d'un électron de la bande de valence vers des états dans la bande de conduction. Cet électron migrerait vers des états de plus basses énergies par des transitions non-radiatives (phénomène de thermalisation) jusqu'au bas de la bande de conduction. C'est ici que le transfert s'opère entre la matrice et l'Eu³⁺. En effet, l'électron de la bande de conduction transite vers son état fondamental en transférant son énergie vers la terre rare. Cette dernière excite ainsi un électron du niveau fondamental ⁷F₀ vers des niveaux situés dans le domaine de l'ultraviolet (ex : les niveaux ⁵L₇ et ⁵L₆ situés vers 3,254 eV (381 nm) et 3,138 eV (393 nm). Cet électron retrouve le niveau fondamental via de multiples transitions à partir des niveaux mentionnés précédemment vers le niveau ⁵D₀ qui permet notamment l'émission désirée à 615 nm. Le rendement de ce mécanisme peut être déterminé par la relation suivante.

$$\eta_{TE} = \frac{\tau_{ZnO}}{\tau_{Eu}} \quad (4.5)$$

Ici, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a aucun mécanisme conduisant à des phénomènes non-radiatifs. Cette hypothèse n'est certainement pas correcte mais ceci nous donne une estimation optimiste de la part des photons émis par le ZnO et transférés vers la terre rare pour conduire à sa luminescence. Tenant compte des temps de vie du donneur (matrice : quelques centaines de nanosecondes [10]) et de l'accepteur (europium : de l'ordre de la milliseconde [11]), nous arrivons à un rendement de 10⁻⁶. Ce rendement est très faible, c'est pourquoi pour optimiser le processus de transfert, il faut ajouter une étape intermédiaire. Cette étape nécessite des niveaux qui pourraient provenir des défauts de la matrice. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de la perte d'efficacité de luminescence à partir du visible. Il a été dit que lorsque le film est chauffé à 673 K lors du dépôt, l'émission issue de la transition ⁵D₀ → ⁷F₂ provient essentiellement d'excitation dans le domaine de l'UV et non dans le visible (absence de pics à 465, 531 et 577 nm). Cette perte de canaux permettant la luminescence de l'euporium vient de la création de canaux de décroissance beaucoup plus rapides que la luminescence de la terre rare. Ces canaux ont pour origine les défauts de la matrice. Ces défauts possèdent des temps de vie beaucoup plus courts que ceux des terres rares (quelques dizaines de nanosecondes contre la milliseconde [12]).

4.1.2 Propriétés électriques

Nous nous intéressons ici à la deuxième propriété essentielle d'un dispositif électroluminescent : la conduction électrique. Les films en question sont identiques à ceux utilisés précédemment. Pour déterminer ce paramètre, nous avons mesuré leur caractéristique courant-tension $I(V)$ avec la méthode des «quatre pointes».

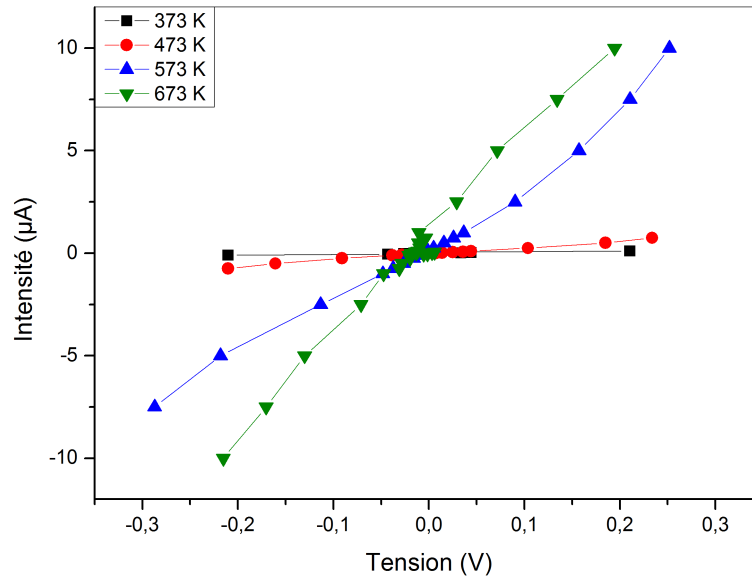


Figure 4.4: Caractéristiques courant-tension $I(V)$ pour les films déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.

Les caractéristiques obtenues dans la Figure 4.4 sont toutes linéaires ce qui nous permet de déduire une valeur de conductivité par régression linéaire des droites (les épaisseurs des films étant connues). La gamme des tensions mesurées entre les deux pointes intérieures du dispositif ne vont pas au delà de 0,3 V (en valeur absolue). Les intensités qui circulent dans nos films varient suivant la température d'élaboration. Pour une tension de 0,2 V, l'intensité mesurée va de 0,1 à 11 μA . L'évolution de l'intensité traversant le film n'est pas linéaire avec la température de substrat. En effet, pour une tension de 0,2 V, l'intensité croît de manière rapide à partir d'une température de 573 K.

A partir de ces caractéristiques courant-tension $I(V)$, nous pouvons obtenir les conductivités électriques des films avec la relation 2.33. Ces valeurs de conductivité électrique sont reportées sur la Figure 4.5 en fonction de la température de substrat T_S .

La Figure 4.5 montre que la conductivité électrique a une valeur minimale de $7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $T_S = 373 \text{ K}$ et une valeur maximale de $0,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $T_S = 673 \text{ K}$. Cette augmentation de la conductivité des films non recuits prouve que la température du substrat est un facteur clé

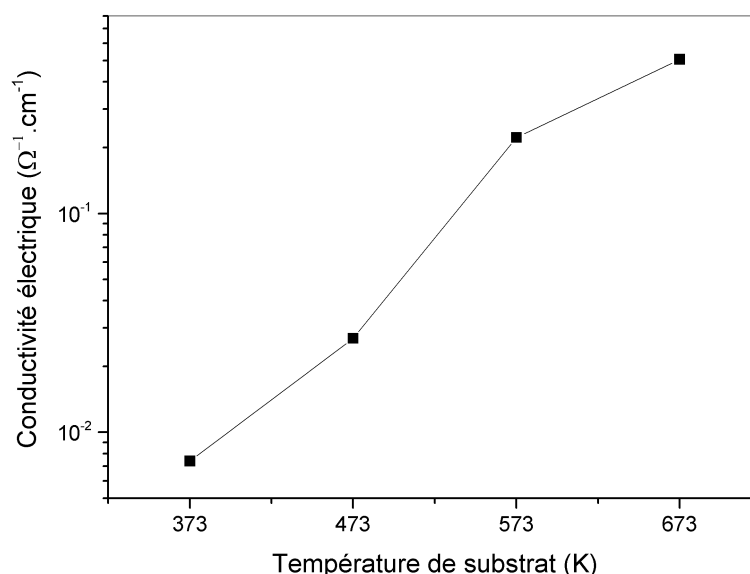


Figure 4.5: Valeurs en échelle logarithmique de la conductivité électrique pour les films non recuits et déposés aux différentes températures de substrat.

dans l'optimisation de celle-ci. Cela peut s'expliquer par le fait que des valeurs élevées de T_S atténuent la présence des défauts cristallins au sein du film. Ces défauts sont en effet, responsables de la perte de conductivité du film par des mécanismes limitant la mobilité des porteurs de charges. Ces mécanismes sont principalement des collisions des porteurs de charge soit avec un défaut de la matrice ou des impuretés contenues dans la matrice. Enfin, il est intéressant de noter que l'augmentation du taux de dopage en europium n'affecte pas la conductivité électrique des films.

4.1.3 Conclusion sur les propriétés des films non recuits

La luminescence de l'euporium a bien été observée et de manière significative. L'euporium est donc bien optiquement actif dans la matrice de ZnO. Nous avons également pu démontrer un mécanisme de transfert entre la matrice et la terre rare à partir des spectres de PLE. Cependant, nous faisons le constat que plus le film est bien ordonné plus la luminescence de l'euporium s'en trouve diminuée. Ensuite, nous avons mesuré les conductivités électriques des films et nous observons qu'elles augmentent avec la valeur de T_S malgré des taux de dopage plus élevés. Les conditions de dépôt optimisant les valeurs de conductivité électrique sont malheureusement en contradiction avec celles amenant à une luminescence maximale de la terre rare. Nous en arrivons à la conclusion qu'un compromis doit être adopté pour obtenir à la fois une bonne conductivité électrique et une luminescence relativement intense de la terre rare. Une piste

d'amélioration de ces propriétés physiques est la réalisation de traitements thermiques *ex situ*.

4.2 Effet des traitements thermiques *ex situ* sur les films de ZnO:Eu

Jusqu'à présent, il n'y a eu aucun traitement thermique *ex situ* soumis à nos films. Le fait d'exercer un apport de chaleur supplémentaire entraîne certainement des modifications structurales, et par conséquent des effets sur les propriétés optiques et de conductivité électrique. Dans ce qui suit, nous décrirons et discuterons les évolutions de ces mêmes propriétés en fonction de traitements thermiques *ex situ*. Pour cette étude, chacun des films déposés à 373, 473, 573 et à 673 K a été recuit à des températures T_A allant de 573 à 1073 K par pas de 100 K et ce durant 1 h sous une atmosphère d'azote. Il s'agit ici de traitements dits «classiques» (ou CTA).

4.2.1 Analyses chimiques et répartition du dopant

4.2.1.1 Analyses RBS

Les mesures RBS ont été réalisées sur les films ayant été recuits à 573 et 1073 K. La Figure 4.6 représente les profils de concentration en europium (dopage en europium de 1,3 at% et de 3,1 at%) pour les températures extrêmes du substrat et pour les deux valeurs extrêmes de T_A . Nous remarquons que, pour chaque température de substrat, il existe un phénomène de ségrégation du dopant vers l'interface pour la température T_A de 1073 K. Lorsque le film est recuit à 573 K, cette ségrégation n'apparaît que pour $T_S = 673$ K. Une valeur de T_S de 373 K sans recuit ou recuit à 573 K ne permet donc pas la diffusion du dopant vers l'interface film/substrat.

En conclusion de ces résultats, nous pouvons dire que pour les films ayant un dopage de 3,1 at% d'europium, les traitements thermiques *ex situ* accentuent la ségrégation du dopant à l'interface film/substrat. Pour un dopage de 1,3 at%, seule une température élevée du recuit conduit à cette ségrégation. Cette ségrégation entraîne des concentrations en europium de l'ordre de 8 at% à l'interface.

4.2.1.2 Analyses XPS

Les mesures XPS apportent des informations sur la teneur des éléments chimiques dans le film mais elles permettent également de déterminer la valence d'un ion à partir de son énergie

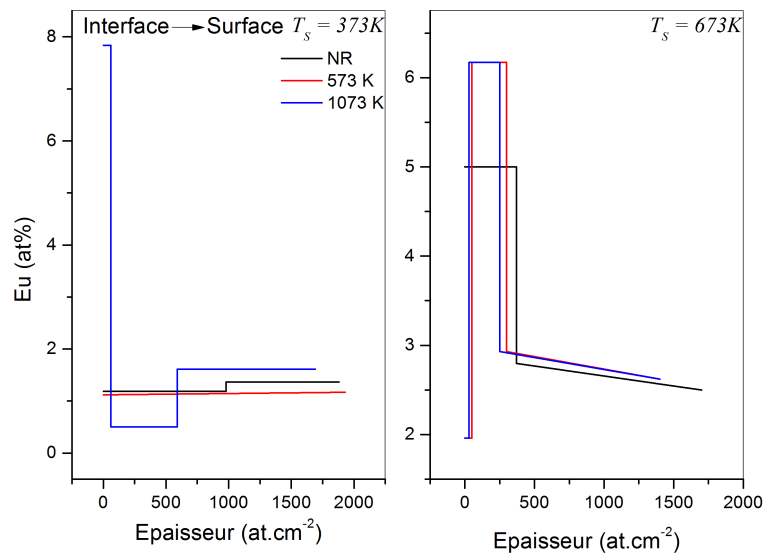


Figure 4.6: Profils RBS montrant la répartition du dopant dans les films de ZnO:Eu en fonction de la température de substrat durant le dépôt et pour deux températures de recuit.

de liaison. Dans le cas présent, nous avons effectué des analyses sur deux échantillons particuliers : nous avons choisi le film déposé à $T_s = 373$ K et sans recuit (NR) *ex situ* puis celui déposé à $T_s = 673$ K et recuit à une température T_A de 1073 K. Ces deux échantillons sont, en quelque sorte, les cas extrêmes en terme d'énergie thermique administrée. Une analyse sur toute l'épaisseur des films, nous a permis de déterminer comment peut évoluer la valence de l'ion europium mais aussi de confirmer l'évolution du taux de dopage donnée par les mesures RBS avec la profondeur. Les spectres XPS montrent l'énergie de liaison des électrons arrachés à l'élément chimique en question et ce, sous la forme de pics. Ces pics sont caractérisés par leurs intensités, leurs largeurs et leurs positions. L'intensité du pic nous permet de connaître le pourcentage atomique de l'élément. La position nous indique la valence de l'ion en question et nous renseigne également sur l'environnement chimique dans lequel l'élément chimique est placé. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur ces deux points. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux atomes de zinc, d'oxygène et d'europium pour l'énergie de liaison des électrons situés aux orbitales $2p_{3/2}$, $1s$ et $3d$ respectivement dont les spectres sont présentés sur la Figure 4.7. Ces spectres sont issus du sondage du film à une profondeur d'environ 120 nm à partir de la surface du film.

Dans un premier temps, nous pouvons discuter de l'environnement chimique des ions Zn^{2+} et O^{2-} . Cet environnement dépend du type de ligand. Pour l'ion Zn^{2+} , le ligand peut être l'ion oxyde, une lacune en oxygène etc. . . L'environnement chimique de ces ions est en lien avec la position des pics notés Zn1, Zn2, Zn3, O1, O2, O3 et O4 sur les Figures 4.7b et 4.7d.

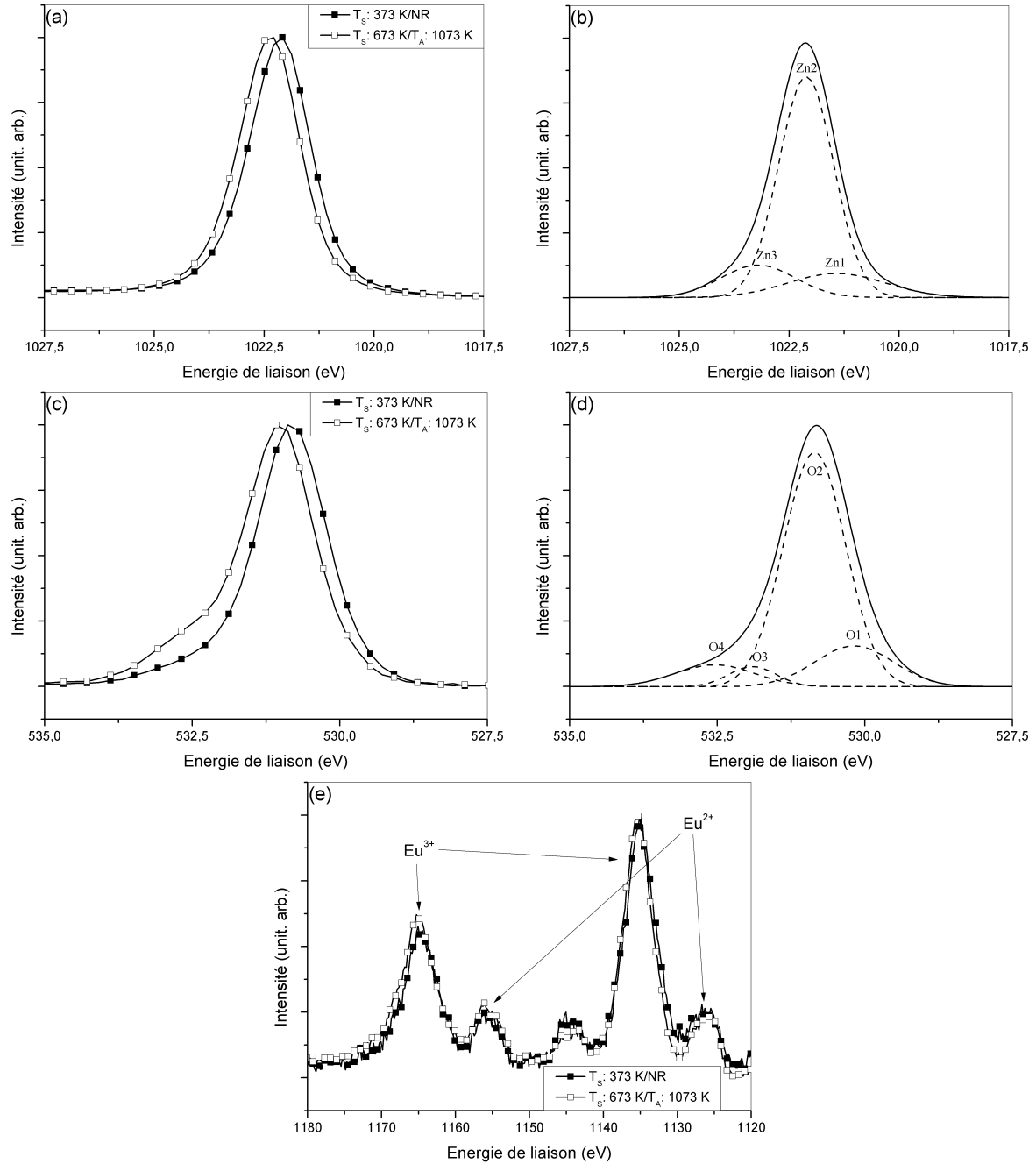


Figure 4.7: Exemples de spectres XPS expérimentaux, déconvolués en haute résolution et obtenus pour les orbitales 2p_{3/2} du zinc (a,b), 1s de l'oxygène (c,d) et 3d de l'euprimum (e) pour le film élaboré dont l'un à T_S= 373 K/T_A= NR et l'autre à T_S= 673 K/T_A= 1073 K

	$T_S : 373\text{ K} / T_A : \text{Non Recuit}$		$T_S : 673\text{ K} / T_A : 1073\text{ K}$	
	Position (eV)	Intensité (%)	Position (eV)	Intensité (%)
Zn1 (ZnO)	1021,42	13,93	1020,69	4,52
Zn2 (ZnO)	1022,11	71,78	1022,33	82,11
Zn3 (ZnO(OH))	1023,20	14,27	1023,49	13,35
O1 (ZnO)	530,18	15,67	529,95	6,92
O2 (ZnO)	530,85	71,11	530,98	66,64
O3 (ZnO(OH))	531,90	4,67	531,86	13,26
O4 (Oads)	532,54	8,52	532,66	13,16

Tableau 4.2: Positions et rapports d'intensités intégrées pour chaque nature de liaison.

Dans le Tableau 4.2, nous avons rassemblé les positions et les rapports d'intensités intégrées des pics cités précédemment. Nous observons qu'il existe pour le zinc et pour l'oxygène, trois types d'environnements distincts. Dans le cas de l'ion Zn^{2+} , nous avons trois énergies de liaison : 1021 (Zn1) ; 1022,20 (Zn2) et 1023,40 eV (Zn3). D'après la littérature, ces énergies de liaison des électrons de l'orbitale $2p_{3/2}$ correspondent pour les pics Zn1 et Zn2 aux ions Zn^{2+} situés dans un environnement de type ZnO [13]. Le pic Zn3 quant à lui correspond à un environnement de type ZnO(OH) [14]. Ceci indique une adsorption de l'eau par la matrice de ZnO. Quant à l'oxygène, nous avons quatre contributions distinctes qui coïncident avec différents types de liaisons. Les pics O1 et O2 appartiennent à des atomes d'oxygène d'une matrice de ZnO [15]. Le pic O3 provient d'un oxygène situé dans une liaison de type O-H que l'on peut trouver dans l'eau par exemple [16]. Enfin, le pic O4 provient d'impuretés oxygénées telles que l' O_2 , le CO_2 [13] etc... Ces impuretés oxygénées que l'on trouve dans les films de ZnO:Eu sont principalement issues de l'adsorption de molécules d' H_2O , ou encore le CO_2 de l'air. D'ailleurs, ce phénomène d'adsorption est utilisé pour la détection de la présence de ces gaz [17, 18].

Dans le Tableau 4.2, nous observons que la liaison de type «ZnO» est majoritairement présente qu'il s'agisse de l'ion Zn^{2+} ou de l'ion oxyde. Toutefois, lorsque le film est soumis à une forte énergie thermique ($T_S = 673\text{ K} / T_A = 1073\text{ K}$), nous constatons que la contribution des défauts liés à l'oxygène adsorbé est plus importante (valeurs de 13 % environ au lieu de 8 % des pics O3 et O4). Ceci révèle qu'une cristallinité importante améliore le mécanisme de dissociation de l'eau en H et OH par le ZnO [13].

Enfin, il nous reste à expliquer le spectre XPS des électrons 3d de l'euporium. Sur la Figure 4.7e, nous avons divers pics dont les positions sont 1126 ; 1135,28 ; 1144,48 ; 1155,48 et 1165 eV. Ces 5 pics ne sont pas issus du même ion. En effet, seuls trois d'entre eux proviennent de l'ion Eu^{3+} . Ils sont situés aux énergies de liaisons 1135 ; 1144 et 1165 eV. Les deux derniers pics situés vers 1126 et 1155 eV ont pour origine l'ion Eu^{2+} [9]. Lorsque l'on raisonne en terme

de rapport atomique, nous obtenons un rapport de l'ordre de 5. Ce rapport montre que la forme trivalente de l'euporium est majoritaire mais que cependant nous ne pouvons pas négliger la forme divalente.

4.2.1.2.a Comparaison entre les mesures RBS et XPS concernant la répartition du dopant dans le film

Nous n'avons, pour l'instant, mentionné que des résultats d'XPS à une profondeur donnée (120 nm). Nous allons maintenant présenter les taux de dopage en euporium sur toute la profondeur du film.

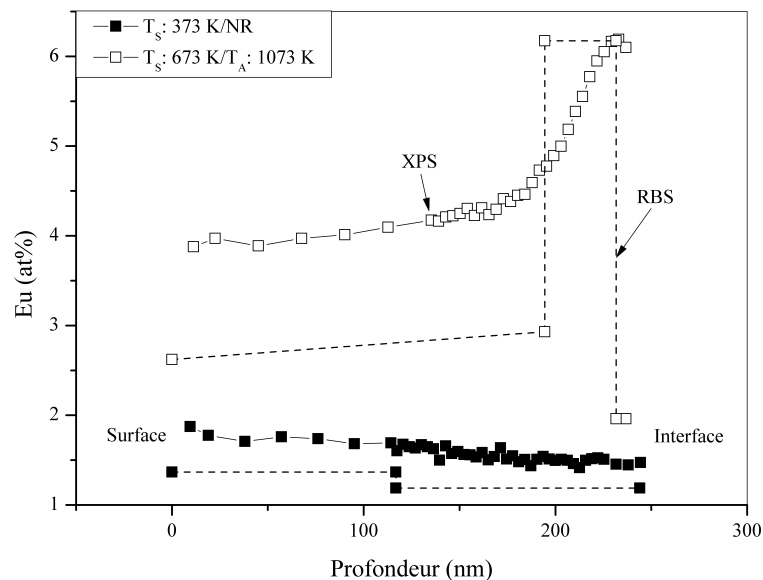


Figure 4.8: Comparaison entre les profils du dopant au sein du film par la technique XPS (trait plein) et par la technique RBS (trait discontinu).

La Figure 4.8 représente le profil du taux de dopage en euporium pour les deux techniques d'analyses chimiques XPS et RBS. Ces deux techniques montrent des profils assez similaires. Les résultats confirment bien les différents taux de dopage pour les températures de substrat 373 et 673 K. Nous remarquons cependant un écart assez important entre les taux de dopage donnés par XPS et RBS pour $T_s = 673$ K. Une mesure EDX a permis d'obtenir un taux de dopage de 2 at% proche de la surface. Cette donnée montre que les mesures RBS sont plus proches de la réalité. Il faut néanmoins préciser que la modélisation des variations du taux de dopage en euporium par RBS est une modélisation moins précise que les données XPS dont la résolution en épaisseur est meilleure. Par ailleurs, ils révèlent une légère diminution progressive de l'ordre

de 20 % du taux d'euprium à l'approche de l'interface film/substrat pour le film faiblement chauffé durant le dépôt et non recuit ($T_S = 373$ K / $T_A =$ Non Recuit). Pour le film déposé à $T_S = 673$ K et recuit à $T_A = 1073$ K, une ségrégation du dopant à l'interface est clairement visible.

Aussi, par la technique XPS, nous pouvons estimer les proportions des deux valences existantes de l'ion euprium sur toute la profondeur du film. Nous allons développer ce point dans le paragraphe suivant.

4.2.1.2.b Répartition en épaisseur de la valence de l'ion euprium dans les films de ZnO:Eu

Avec la technique XPS, il est aussi possible de connaître la quantité de dopant sous telle ou telle valence (+2 ou +3) sur toute la profondeur du film.

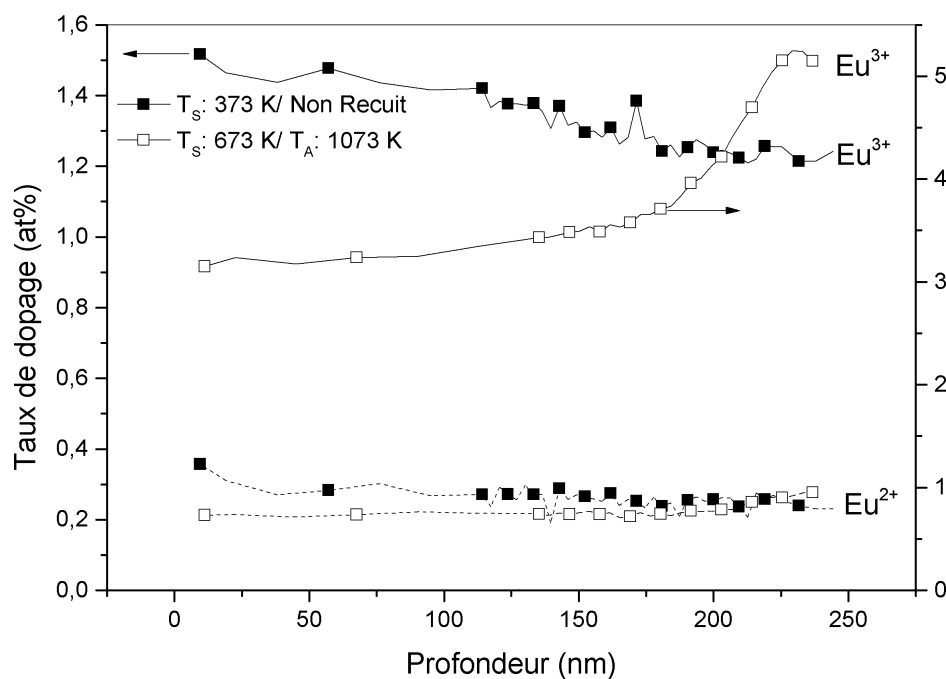


Figure 4.9: Répartition du dopant pour les deux valences : divalent (trait pointillé) et trivalent (trait continu) dans le cas des échantillons (carré noir plein) $T_S = 373$ K et $T_A =$ NR et (carré noir vide) $T_S = 673$ K et $T_A = 1073$ K.

La Figure 4.9 présente les taux respectifs de chaque valence de l'ion euprium pour les deux échantillons utilisés précédemment. Dans les deux cas, nous notons que la forme trivalente est prédominante. Les taux de dopage de l'euprium divalent sont presque constants sur toute l'épaisseur du film et aucune ségrégation n'est observée. Par contre, les taux de dopage de l'ion trivalent présentent des évolutions beaucoup plus marquées. Pour les conditions $T_S = 373$

K et non recuit, le taux décroît progressivement de 1,5 at% à la surface à 1,2 at% proche de l'interface film/substrat. Pour le film élaboré à 673 K et recuit à $T_A=1073$ K, il y a une nette augmentation du taux d'euporium trivalent à l'approche du bas du film (3 at% à la surface et 5,2 at% proche de l'interface). Il est intéressant de noter que l'euporium trivalent est donc très sensible à la température de recuit.

Une autre façon de représenter ce phénomène est le tracé du rapport $[Eu^{3+}]/[Eu^{2+}]$ en fonction du taux de dopage (Figure 4.10).

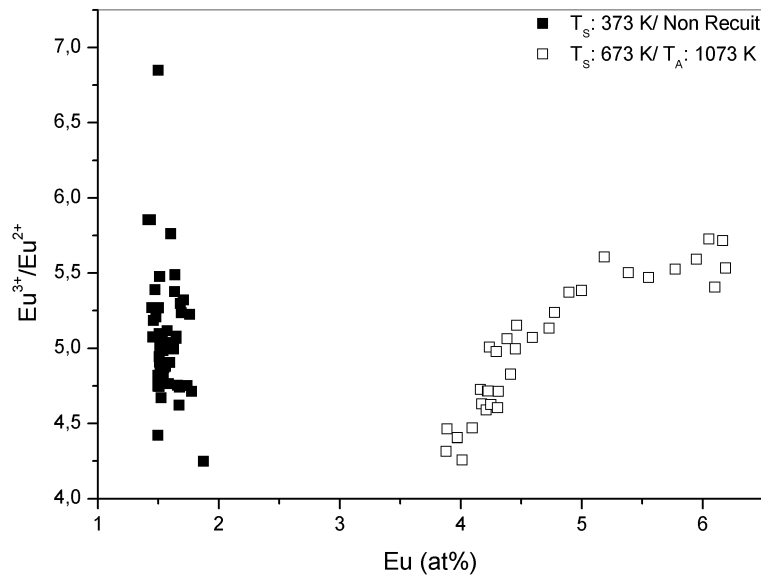


Figure 4.10: Rapport des concentrations en Eu^{3+} et Eu^{2+} pour les films $T_S = 373$ K et non recuit et $T_S = 673$ K et recuit à $T_A = 1073$ K en fonction du taux de dopage.

Cette figure laisse apparaître que ce rapport varie de 4,25 à environ 6 dans les deux cas mais ces variations ne se produisent pas pour les mêmes taux de dopage en europium. Pour $T_S = 373$ K, $T_A = NR$, la variation du rapport se produit pour un taux de dopage presque constant (1,5 at%) alors que pour les conditions $T_S = 673$ K et $T_A = 1073$ K, l'évolution du rapport se produit pour un taux de dopage variant de 4 à 6 at%.

Ces résultats suggèrent que l'euporium divalent reste dans la matrice après traitements thermiques alors que l'euporium trivalent diffuse vers les défauts étendus et notamment l'interface film/substrat.

4.2.1.3 Conclusion

A partir des analyses RBS, nous avons pu déterminer les taux de dopage de chaque film traité thermiquement. Nous observons que ces films recuits présentent une hétérogénéité du

dopage en épaisseur. Elle se traduit par une ségrégation du dopant à l'interface film/substrat qui est d'autant plus marquée que l'énergie thermique totale apportée au film est importante. Cette hétérogénéité est confirmée par des analyses XPS. Ces dernières nous ont permis de révéler l'environnement chimique au sein de la matrice ainsi que la valence de l'euporium. Nous avons mis en évidence la présence d'ions euporium divalents et trivalents. Le rapport des concentrations de ces deux valences évolue en fonction du taux de dopage de l'euporium. Plus le taux de dopage est important et plus la forme trivalente est dominante. Cela s'observe très clairement au voisinage de l'interface film/substrat où seule la forme trivalente ségrège. Maintenant que les propriétés chimiques des films de ZnO:Eu ont été déterminées, nous allons présenter dans ce qui suit, l'évolution des propriétés structurales des films après un traitement thermique *ex situ* pour chaque température de substrat.

4.2.2 Propriétés structurales des films de ZnO:Eu recuits

4.2.2.1 Diffraction des rayons X

La Figure 4.11 présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons déposés aux quatre températures de substrat de 373, 473, 573 et 673 K et traités thermiquement à 573, 873 et 1073 K. Ces diagrammes ont été obtenus à partir d'une géométrie Bragg-Brentano.

Comme observé précédemment, les diagrammes présentent tous un pic situé vers $34,5^\circ$ indiquant que le film est orienté préférentiellement suivant la direction c de la maille de ZnO de type wurtzite. De plus, ce pic a une position qui varie en fonction du traitement thermique subi. Cependant, nous remarquons que l'angle 2θ du pic de diffraction (002) de la matrice de ZnO fluctue bien plus pour la température de substrat de 373 K par rapport aux autres valeurs de T_S . A $T_S = 373$ K/ $T_A = \text{NR}$, le pic (002) est positionné à $2\theta = 33,70^\circ$. Le paramètre de maille c associé est de 0,531 nm. Pour une même température de substrat T_S et une température de recuit T_A de 1073 K, l'angle 2θ vaut $34,56^\circ$. Le paramètre de maille c vaut alors 0,518 nm. Cette valeur est la valeur minimale que prendra le paramètre de maille c pour tous les films recuits. Nous pouvons noter également que plus la température de recuit augmente et plus la largeur à mi-hauteur des pics diminue. Cela semble indiquer une augmentation de la taille des grains. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Sur la Figure 4.12, nous avons une représentation de la variation du paramètre de maille c en fonction de la température de substrat T_S et de la température de recuit T_A . Nous y avons indiqué la valeur du paramètre c dans le cas du ZnO massif (ligne en pointillés). Nous remarquons que la grande majorité des traitements thermiques aboutit à une réduction du volume de la

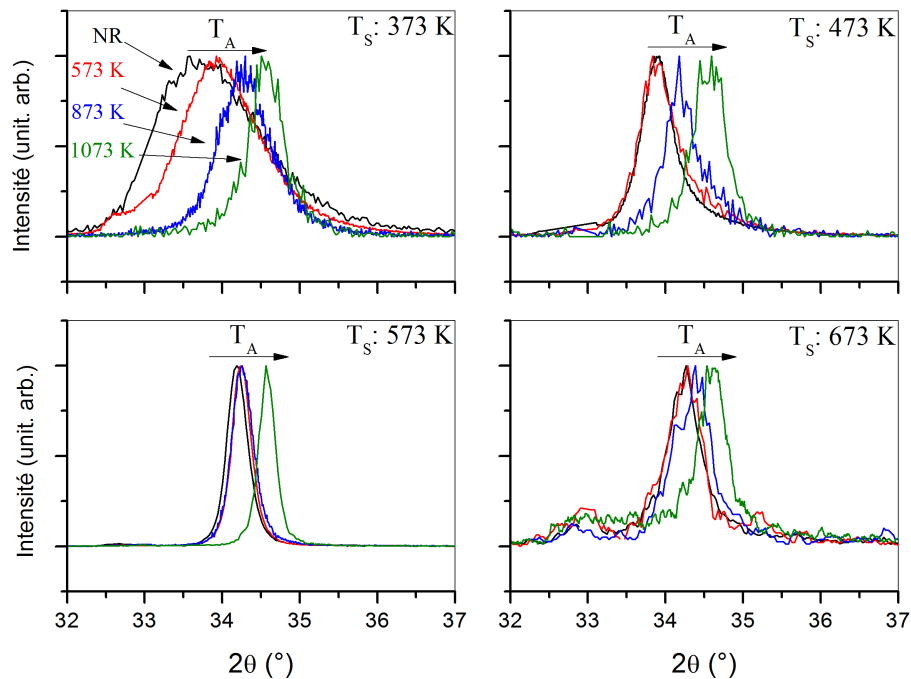


Figure 4.11: Diagrammes de diffraction des rayons X centrés sur le pic (002) correspondant à la matrice de ZnO pour différentes températures de traitements thermiques *ex situ* (573, 873 et 1073 K) et pour chaque valeur de température de substrat.

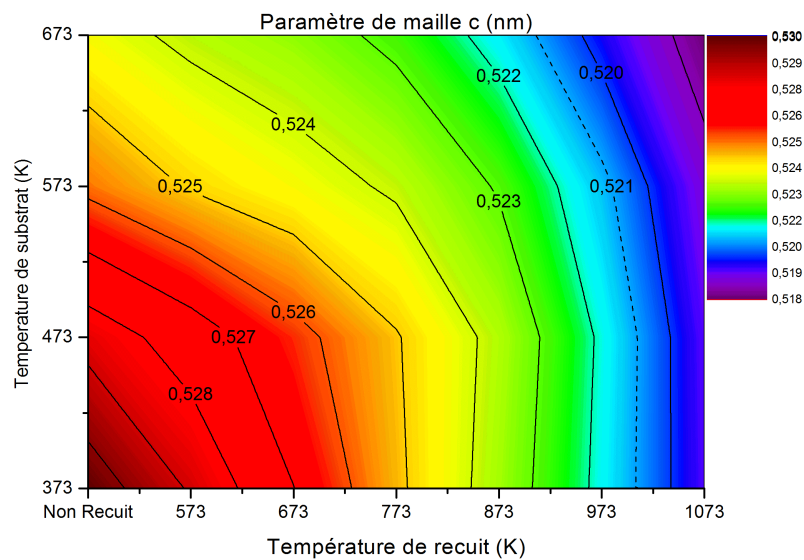


Figure 4.12: Cartographie présentant le paramètre de maille c calculé à partir du pic (002) du ZnO. En pointillés, la valeur du paramètre de maille c pour le ZnO massif (0,521 nm).

maille de ZnO. Néanmoins, nous remarquons aussi que la valeur de c devient inférieure à celle du ZnO massif pour des valeurs de T_A supérieures à 973 K suggérant que la maille de ZnO:Eu se comprime. Nous avons établi précédemment que les traitements thermiques entraînent une diffusion importante du dopant vers l'interface film/substrat. Nous pouvons également supposer que cette diffusion s'opère aussi vers les joints de grains libérant la matrice hôte des ions Eu^{3+} pour retrouver son paramètre de maille.

Toujours à partir des diagrammes de diffraction des rayons X de la Figure 4.11, il nous est possible de déterminer la largeur moyenne des colonnes composant le film à partir de la largeur à mi-hauteur des pics et de la formule de Scherrer. Sur la Figure 4.13, nous observons que la largeur moyenne des colonnes en fonction des données thermiques présente deux crêtes centrées en $T_S = 573 \text{ K} / T_A = 673 \text{ K}$ et en $T_S = 573 \text{ K} / T_A = 1073 \text{ K}$.

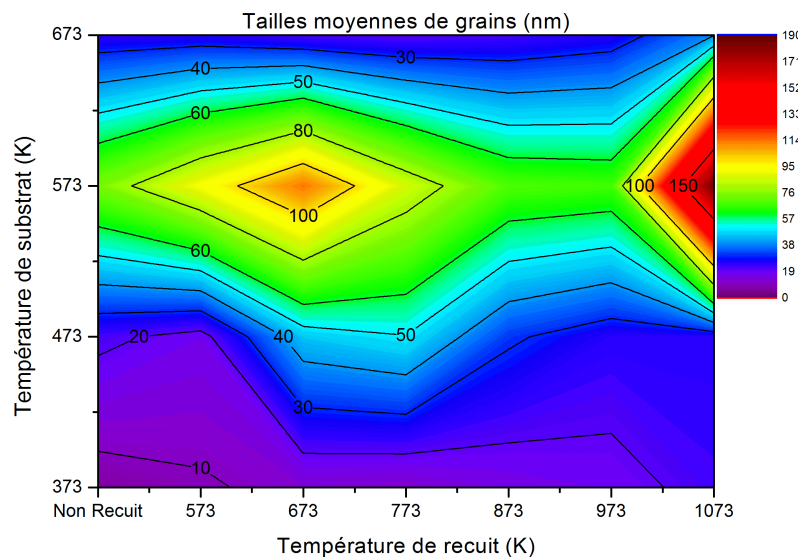


Figure 4.13: Cartographie indiquant la largeur moyenne des colonnes composant le cristal de ZnO:Eu en fonction de T_S et de T_A .

L'aspect général de cette cartographie est à relier au taux de dopage et à la quantité de chaleur apportée durant le recuit. Le taux de dopage explique à lui seul le fait que, pour une température de substrat de 673 K, la largeur moyenne des colonnes est plus faible qu'à 573 K. En effet, le taux de dopage étant plus important, il induit une déformation de la structure et une limitation de la taille moyenne des grains [19]. Pour des températures de substrat inférieures à 573 K, la taille moyenne des grains diminue. Ce résultat s'explique par une cristallisation de moins bonne qualité pour les dépôts réalisés à faibles valeurs de T_S . Par ailleurs, la température de recuit est aussi un facteur important car au fur et à mesure qu'elle augmente, la largeur

moyenne des colonnes tend à augmenter à son tour mais de manière moins significative qu'avec T_S . Les valeurs de largeurs moyennes sont comprises entre 10 et 150 nm. La limite inférieure de l'intervalle correspond aux faibles températures de substrat et de recuit. La limite supérieure correspond, quant à elle, à des températures de substrat et de recuit élevées.

En soit, le traitement thermique, qu'il soit durant le dépôt ou a posteriori au dépôt, entraîne une meilleure organisation des atomes composant le cristal. Cela permet de limiter au maximum la quantité de défauts dans la matrice. Cela dit, la concentration de dopant vient perturber cette logique notamment lorsque T_S atteint 673 K.

4.2.2.2 Microscopie électronique en transmission

Nous avons analysé en microscopie électronique en transmission haute résolution et en diffraction électronique les films caractérisés par la méthode XPS (films élaborés et recuits à $T_S = 373$ K/ $T_A = \text{NR}$ et $T_S = 673$ K/ $T_A = 1073$ K).

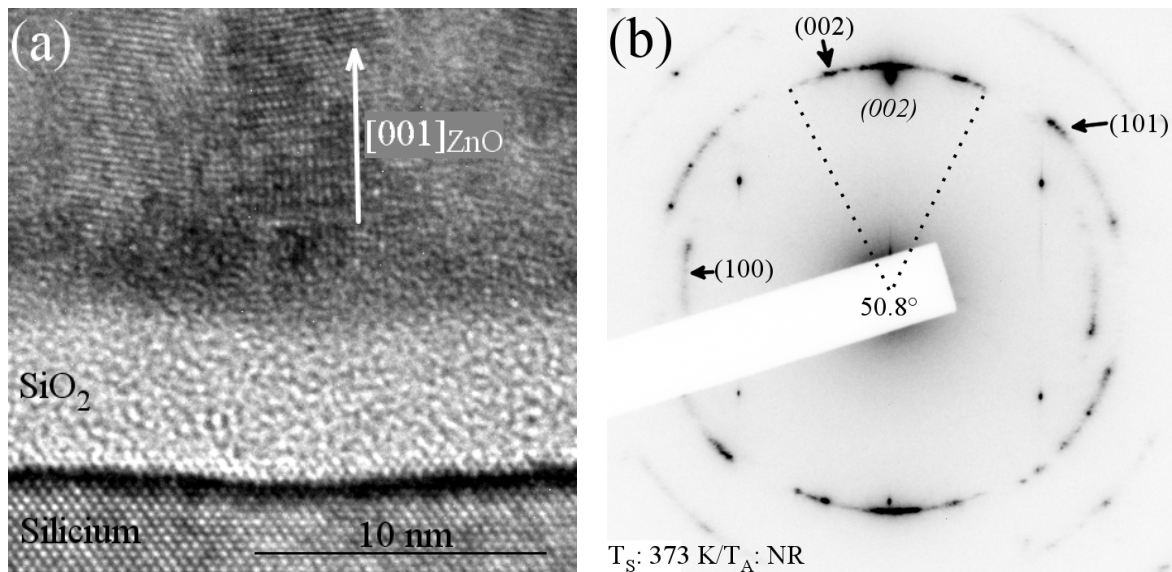


Figure 4.14: (a) Image de microscopie électronique en haute résolution et (b) cliché de diffraction électronique du film déposé et recuit à $T_S = 373$ K/ $T_A = \text{NR}$.

Les Figures 4.14a et 4.15a montrent des images en microscopie électronique haute résolution de l'interface film/substrat pour les deux échantillons. Nous observons que les films possèdent toujours une structure colonnaire et orientée suivant la direction $[001]$. Cependant, le film élaboré et recuit à $T_S = 373$ K/ $T_A = \text{NR}$ présente bien une phase cristallisée mais possède aussi une part amorphe. Concernant le film élaboré et recuit à $T_S = 673$ K/ $T_A = 1073$ K, la struc-

ture est bien mieux cristallisée se traduisant par des réflexions plus ponctuelles sur le cliché de diffraction de la Figure 4.15b.

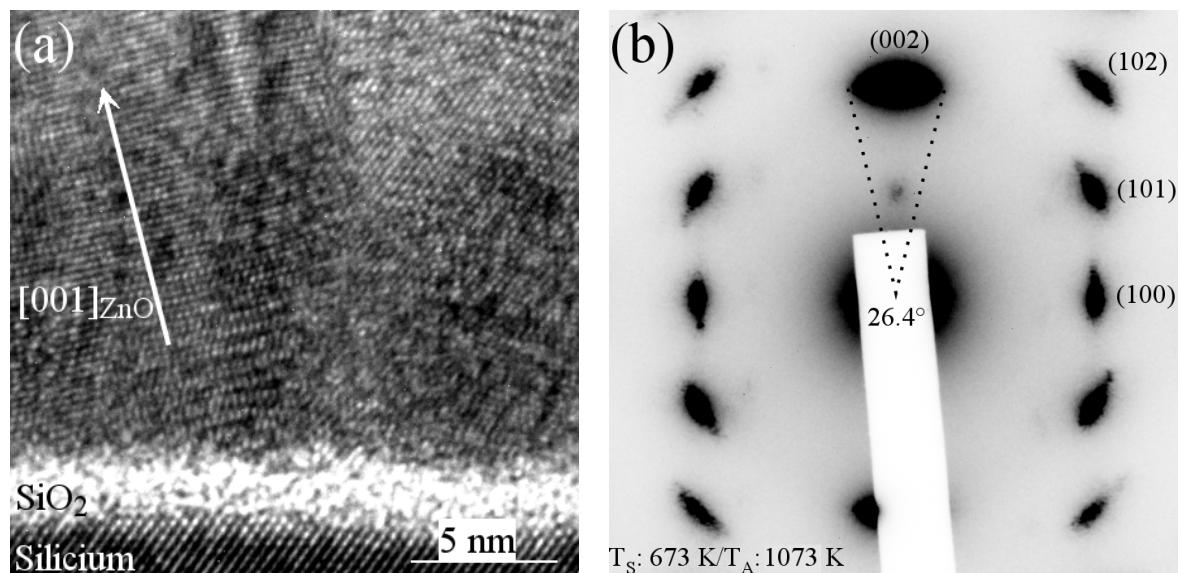


Figure 4.15: (a) Image de microscopie électronique en haute résolution et (b) cliché de diffraction électronique du film déposé et recuit à $T_S = 673/T_A = 1073$ K.

Pour appuyer ce propos, nous avons les clichés de diffraction électronique sur les Figures 4.14b et 4.15b. Sur ces clichés, nous avons la confirmation que la structure est bien orientée suivant la direction [001] du ZnO mais la distribution angulaire est bien plus étendue pour le film élaboré à $T_S = 373/T_A = \text{NR}$ ($50,8^\circ$) que pour le film élaboré à $T_S = 673/T_A = 1073$ K ($26,4^\circ$). Cela montre que l'apport d'énergie thermique participe bien à une meilleure cristallisation des films ainsi qu'à une meilleure texturation.

4.2.2.3 Conclusion

La présence d'euprimum dans le ZnO tend à augmenter la valeur du paramètre c . Cependant, la structure de ZnO voit son paramètre de maille c diminuer pour les fortes valeurs de T_S et T_A . Cette diminution est probablement liée à la diffusion du dopant vers l'interface film/substrat et les joints de grains permettant ainsi à la maille de retrouver son paramètre de maille. Concernant, la taille moyenne des grains, elle augmente avec la température de substrat jusqu'à $T_S = 573$ K. Pour $T_S = 673$ K, la taille moyenne des grains est limitée par le taux de dopage élevé. Enfin, en traitant thermiquement nos films de ZnO:Eu durant et après le dépôt, nous observons une amélioration de la texturation suivant la direction [001] du ZnO.

4.2.3 Propriétés optiques des films de ZnO:Eu recuits

4.2.3.1 Propriétés optiques intrinsèques

Les propriétés étudiées sont celles résultantes du coefficient d'absorption : le gap optique (gap de tauc) et l'énergie d'Urbach.

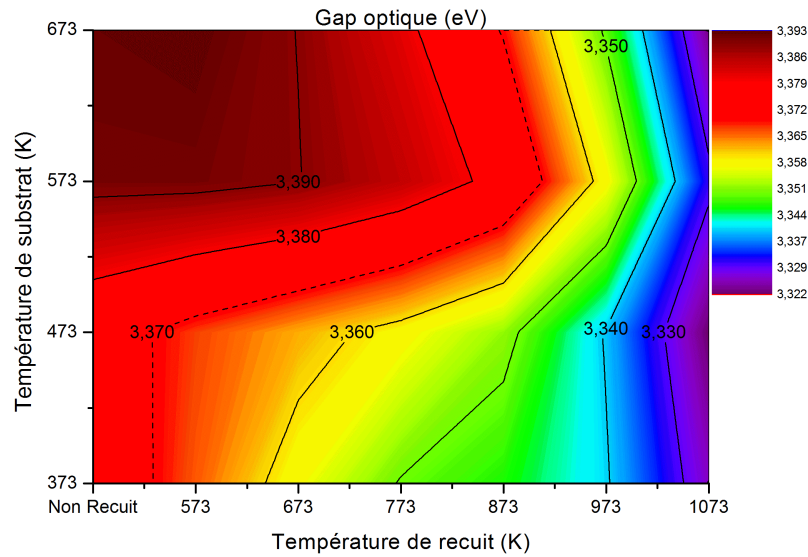


Figure 4.16: Cartographie présentant la valeur du gap optique (en eV) des films de ZnO:Eu en fonction de T_S et T_A . La valeur du gap du ZnO massif est représentée par la ligne en pointillés.

Le gap optique qui est déterminé par le tracé de Tauc, est reporté sur la Figure 4.16 en fonction de T_S et de T_A . Initialement et pour les films non recuits, le gap varie de 3,37 eV ($T_S = 373$ K) à 3,40 eV ($T_S = 673$ K).

Quelle que soit la valeur de T_S , le gap optique du ZnO:Eu diminue avec la température de recuit T_A pour atteindre une valeur minimale de 3,22 eV à $T_A = 1073$ K. L'accroissement du taux d'euprium entraîne une augmentation du gap optique par effet Burstein-Moss. Ceci est cohérent avec les valeurs croissantes du gap obtenues pour une même température de recuit T_A qui traduit une détérioration de la structure du film. Par contre, le fait de réaliser un traitement thermique *ex situ* sur les films de ZnO:Eu permet d'améliorer l'ordre à grande distance au sein du cristal. Ceci est en accord avec l'augmentation de la largeur moyenne des colonnes déterminée par les mesures structurales mais aussi en accord avec une augmentation du gap avec T_A .

L'énergie d'Urbach, dont une cartographie en fonction de T_S et T_A est représentée sur la Figure 4.17 nous renseigne sur la «quantité» de défauts se trouvant dans le film. En effet, plus

la valeur de cette énergie est forte, moins la structure comporte de défauts. Dans notre cas, l'énergie d'Urbach a pour valeur maximale 160 meV et lorsque T_A augmente, nous remarquons que l'énergie d'Urbach tend vers une valeur limite de 70 meV. Ceci confirme les propos tenus précédemment sur l'influence du traitement thermique *ex situ* sur l'ordre cristallin des films de ZnO:Eu.

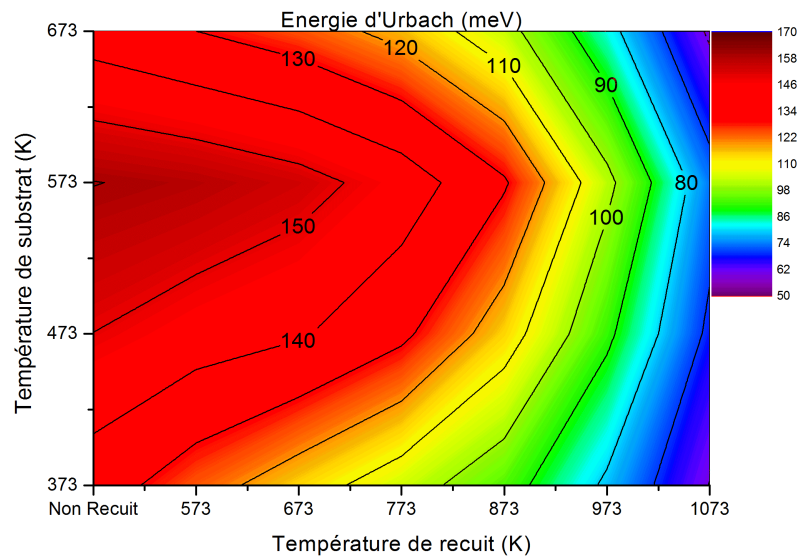


Figure 4.17: Cartographie présentant la valeur de l'énergie d'Urbach (en meV) des films de ZnO:Eu en fonction de T_S et T_A . La valeur du ZnO massif n'est pas visible mais elle est estimée à 60 meV.

4.2.3.2 Propriétés de photoluminescence

A présent, nous allons discuter de la luminescence de la terre rare dans la matrice de ZnO. Pour cela, nous allons reprendre le même mode opératoire que pour l'étude portant sur l'influence de la température de substrat sur les propriétés de photoluminescence. Nous allons exciter nos films de ZnO:Eu sous deux longueurs d'onde : 270 nm et 360 nm. Aussi, les spectres de photoluminescences d'excitation (PLE) ont été acquis pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm correspondant à l'émission de l'euporium trivalent (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

4.2.3.2.a Spectres de luminescence à λ_{exc} de 270 nm

Nous rappelons que sous une excitation de 270 nm, la matrice de ZnO et le dopant europium sont excités. Les mesures ont été réalisées à partir des films de ZnO:Eu déposés avec les

températures de substrat (T_S) de 373, 473, 573 et 673 K et recuits pour chaque valeur de T_S à des températures (T_A) de 573, 773 et 1073 K. Les spectres présentés ci-après, tiennent compte de la correction apportée concernant l'absorption de la lumière incidente et de la luminescence émise par le matériau de ZnO:Eu.

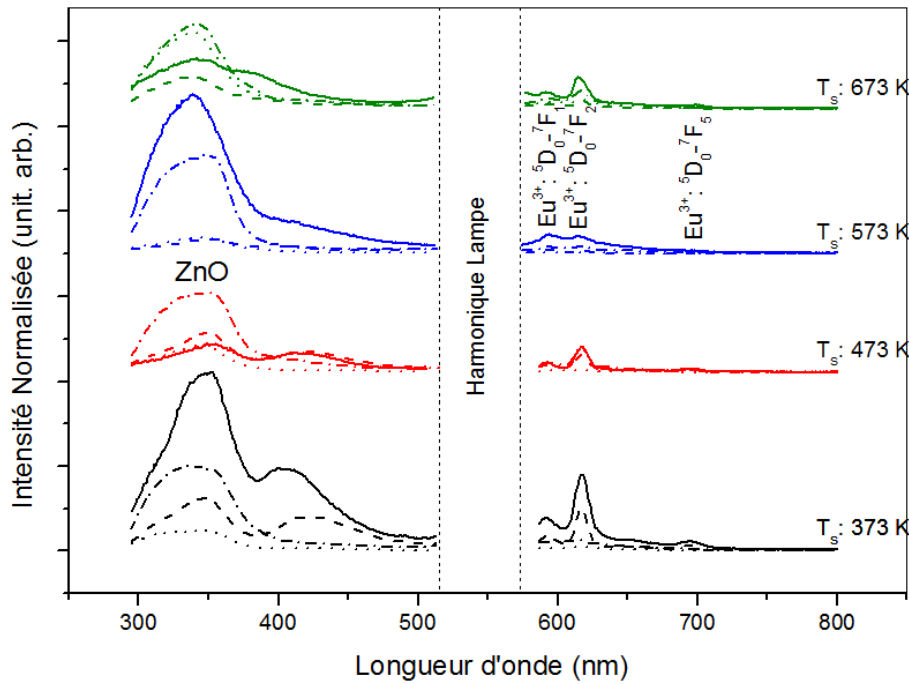


Figure 4.18: Spectres de photoluminescence obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).

Les spectres de photoluminescence de la Figure 4.18 (longueur d'onde d'excitation de 270 nm) montrent plusieurs régions spectrales d'intérêt. Ces régions peuvent être séparées en deux grands intervalles dont un se situant dans le domaine de l'ultraviolet et le second dans le domaine du visible. L'émission située dans le domaine de l'ultraviolet est principalement d'origine matricielle (ZnO) alors que dans le domaine du visible, il s'agit essentiellement de l'émission de l'ion Eu^{3+} . Cependant, dans le domaine du «bleu» (400–450 nm), nous observons une luminescence qui ne correspond pas à celle de l'ion Eu^{3+} . L'origine de cette luminescence est multiple. Elle peut être soit d'origine matricielle via les défauts du cristal de ZnO, soit provenant de l'ion Eu^{2+} . Effectivement, il a été observé que l'ion Eu^{2+} possède une luminescence centrée vers 420 nm [3]. Cette luminescence est issue de la transition dipolaire électrique permise $4f^6(^7F_0)5d \rightarrow 4f^6(^8S_{7/2})$.

Plus particulièrement, nous nous sommes focalisés sur l'émission visible entre 575 et 800

nm. Ce domaine est celui où apparaît (ou peut apparaître) la luminescence de l'ion Eu^{3+} . La Figure 4.19 représente un agrandissement des spectres dans l'intervalle entre 575 et 800 nm.

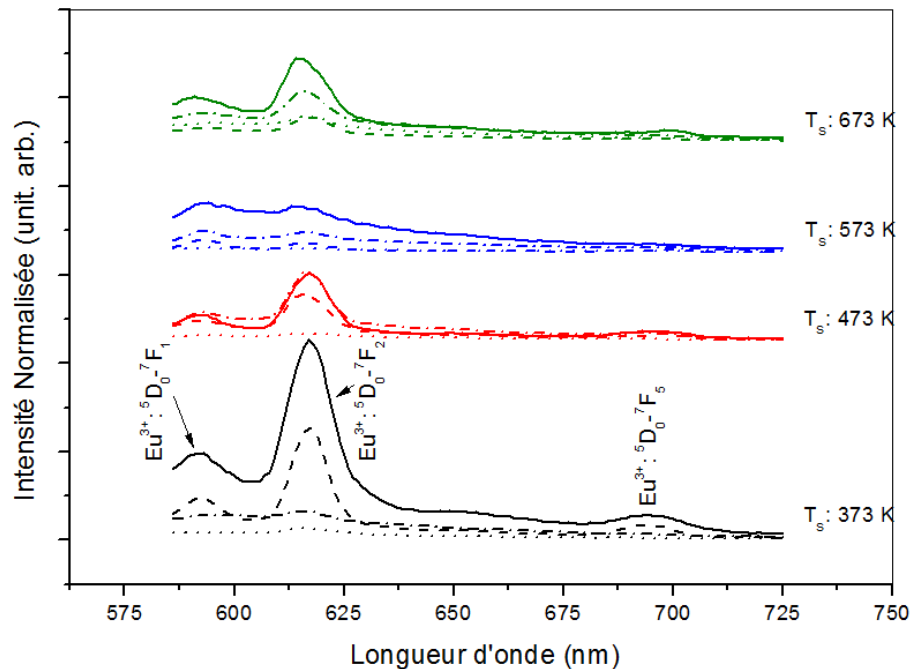


Figure 4.19: Spectres de photoluminescence dans le domaine du visible correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} (longueur d'onde d'excitation : 270 nm) pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).

La luminescence de l'ion Eu^{3+} à 615 nm est bien visible mais n'est pas constante en fonction des températures T_S et T_A . Tout d'abord, nous remarquons que l'intensité de photoluminescence est la plus importante pour une température de substrat de 373 K et sans traitement thermique *ex situ*. Aussi, nous rappelons que le taux de dopage en europium varie avec la température de substrat allant de 1,5 à 3,1 at%. Or, l'intensité de luminescence décroît avec T_S au lieu d'augmenter théoriquement. Cette diminution est aussi notée lorsque le film est soumis à un traitement *ex situ*. Pour illustrer ce fait, nous avons représenté sur la Figure 4.20, les variations de l'intensité de photoluminescence intégrée pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Nous y remarquons que l'apport total de chaleur au film a une influence non négligeable sur la luminescence de la terre rare. En effet, plus cet apport est important, plus l'intensité de luminescence diminue. Cela traduit très certainement un effet quenching due à une trop forte concentration en europium notamment à l'interface film/substrat. Ceci est particulièrement vrai pour les valeurs élevées de T_S . Par ailleurs, l'effet du traitement thermique *ex situ* améliore la structure de la matrice et vraisemblablement la symétrie des sites occupés par les dopants

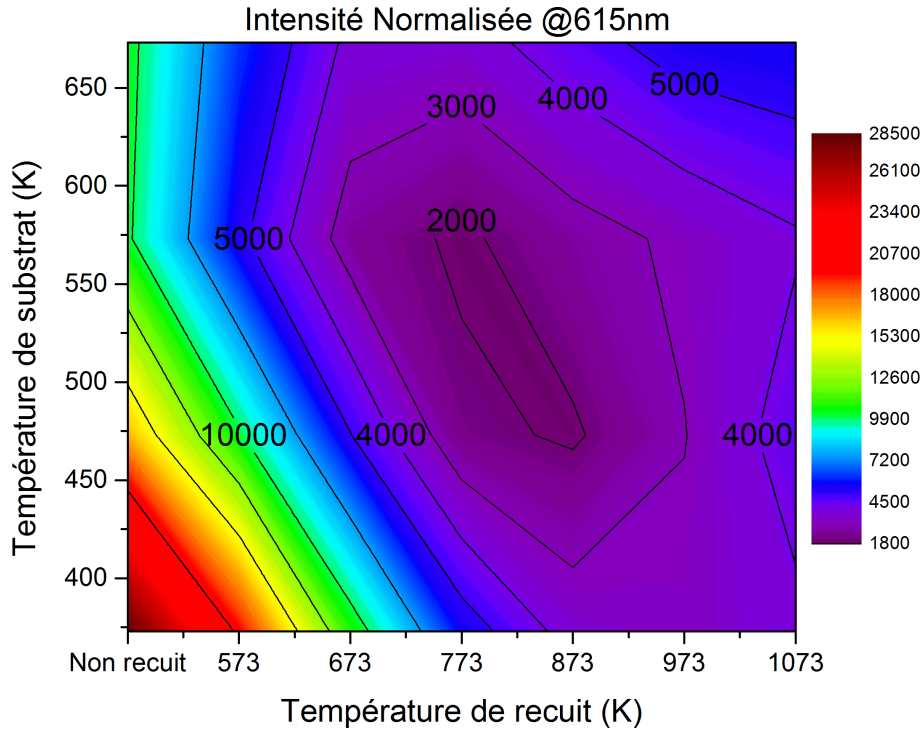


Figure 4.20: Cartographie des intensités de photoluminescence intégrées pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en fonction de T_S et de T_A .

encore présents dans la matrice. Il en résulte probablement une diminution de l'efficacité du champ cristallin pour activer la terre rare.

4.2.3.2.b Spectres de luminescence à λ_{exc} de 360 nm

Avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm, nous sommes en résonance avec la matrice et faiblement avec la terre rare. L'avantage de cette longueur d'onde est qu'elle permet de déterminer s'il existe un transfert d'énergie entre la matrice de ZnO vers la terre rare. Comme précédemment, nous allons présenter les spectres de photoluminescence obtenus pour les films déposés avec les températures T_S de 373, 473, 573 et 573 K et recuits aux températures T_A de 573 K, 773 K et 1073 K. Les spectres des films non recuits sont aussi rappelés pour référence.

Ces spectres font l'objet de la Figure 4.21. Nous observons que comme pour les spectres de PL à 270 nm, les contributions de la matrice (entre 370 et 475 nm) comprennent les émissions par les excitons et celles des défauts de la matrice. L'émission de l'euprécium divalent est toujours située vers 420 nm et comprise dans l'émission des défauts de la matrice de ZnO. Concernant l'euprécium trivalent, son émission principale à 615 nm est toujours présente. Pour

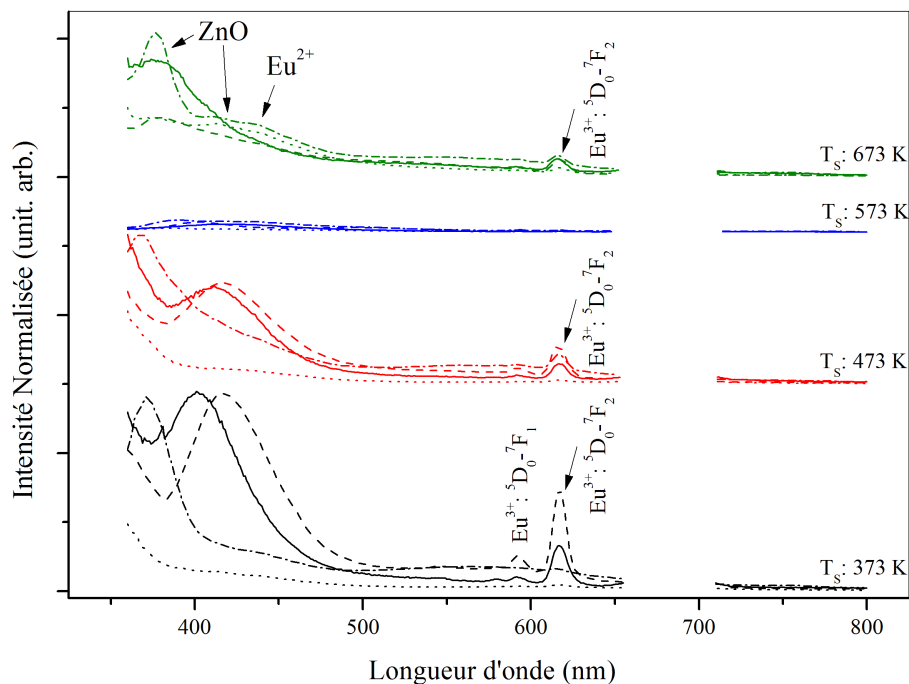


Figure 4.21: Spectres de photoluminescence obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).

mieux apprécier les variations d'intensité de photoluminescence, nous nous sommes focalisés sur l'émission de Eu^{3+} produite entre 575 et 650 nm sur la Figure 4.22.

Nous notons que l'intensité PL à 615 nm varie avec T_S et T_A . De manière étonnante, lorsque $T_S = 573$ K, l'intensité est très faible par rapport à celles des autres films. Pour les autres spectres, nous remarquons que le film émet de moins en moins quand T_S augmente. Ceci est en accord avec ce qui a déjà été dit dans le paragraphe traitant de la luminescence des films de ZnO:Eu en fonction de la température de substrat (paragraphe 4.1 de ce chapitre). Cette tendance est aussi observée en fonction de T_A . Schématiquement, l'intensité de l'ion Eu^{3+} suit celle montrée sur la Figure 4.20. Toutefois, les intensités obtenues sont plus faibles (facteur 10) par rapport aux intensités mesurées avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm.

N'étant pas dans les conditions de résonance avec l'euporium (360 nm), l'apparition de son signal caractéristique montre qu'il existe véritablement un transfert d'énergie de la matrice vers la terre rare. Pour vérifier ce point, nous avons acquis les spectres de PLE pour les films mentionnés plus tôt.

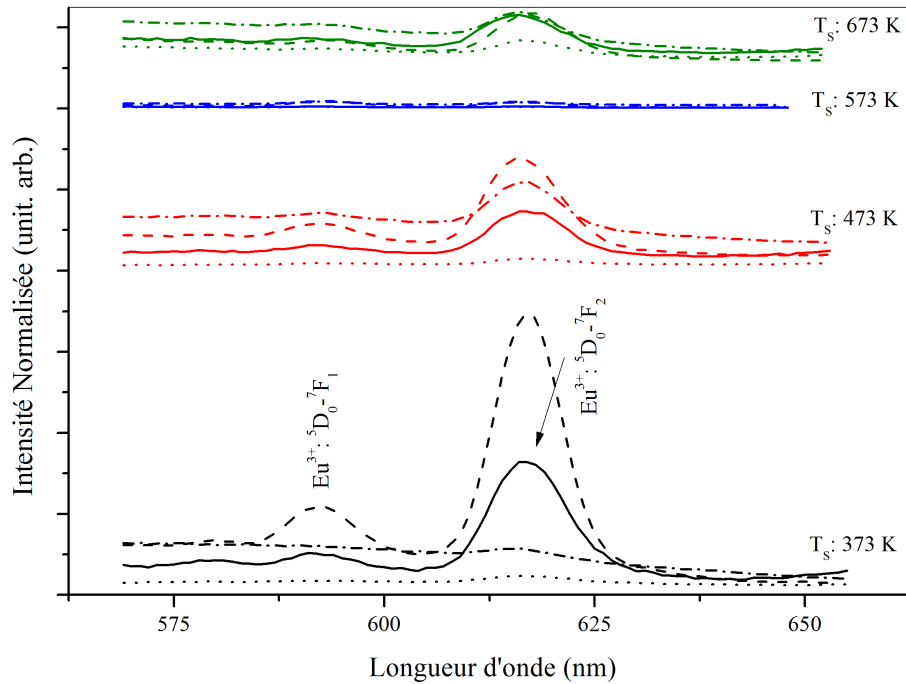


Figure 4.22: Spectres de photoluminescence avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm dans le domaine du visible correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à $T_A = 573$ (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).

4.2.3.2.c Spectres de luminescence d'excitation à λ_{em} de 615 nm

Les spectres de PLE pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm sont représentés sur la Figure 4.23. Ils proviennent des mêmes échantillons que ceux explorés en photoluminescence.

Les spectres de luminescence (à 270 nm et 360 nm d'excitation) ont présenté une faible luminescence des défauts pour des longueurs d'onde comprises entre 575 et 650 nm. Nous pouvons donc affirmer que l'émission vue sur les spectres de PLE sera exclusivement celle issue de la terre rare. La Figure 4.23 révèle les canaux permettant la luminescence à 615 nm. Nous avons indiqué par des lignes discontinues l'emplacement des transitions propres à l'euprécium situées à 275 (transfert de charge $Eu^{3+}-O^{2-}$), 393 ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$), 463 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), 531 ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$) et 577 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_0$). Ces longueurs d'onde d'excitation sont toutes en résonance avec la terre rare. De plus, les pics apparaissant à ces longueurs d'onde ne sont visibles que sous certaines conditions de températures T_S et T_A . Effectivement, lorsque T_S et T_A augmentent, ces pics ont tendance à diminuer voire disparaître. Les pics qui disparaissent avec le traitement thermique *ex situ* ou non, sont ceux à 275, 531 et 577 nm. Les deux autres pics situés à 393 et 463 nm

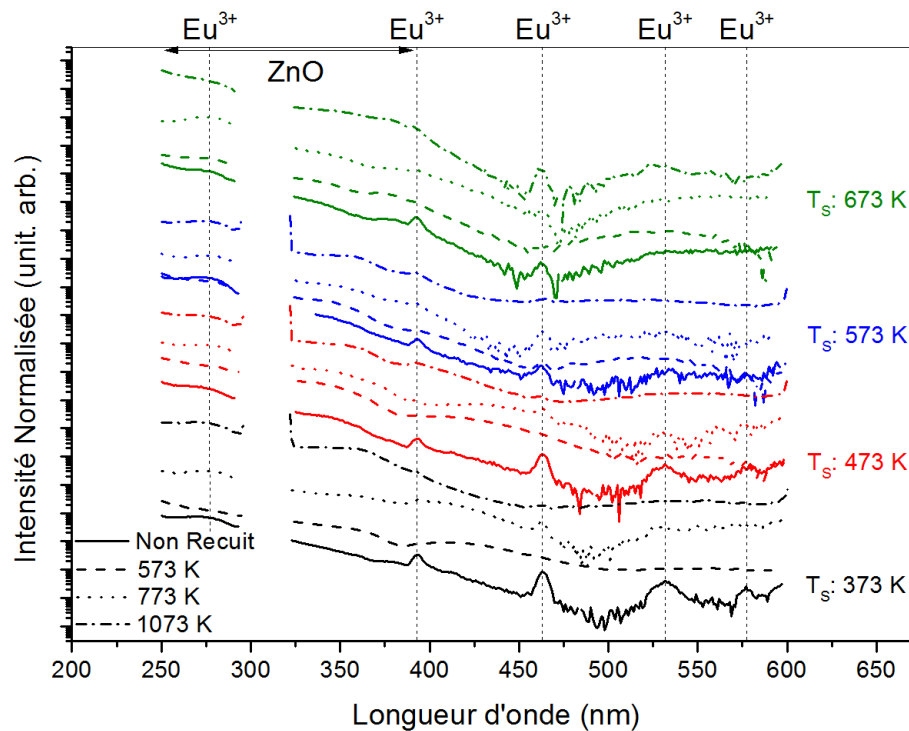


Figure 4.23: Spectres de photoluminescence d'excitation en échelle logarithmique pour l'intensité avec une longueur d'onde d'émission de 615 nm correspondant à l'émission principale de l'ion Eu^{3+} pour les films déposés avec $T_s = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à $T_a = 573$ (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).

restent présents mais diminuent fortement avec T_a .

Concernant l'excitation de la terre rare par la matrice de ZnO, l'intensité PLE possède une allure semblable à celle du coefficient d'absorption de la matrice avec la longueur d'onde. Ces données confirment l'origine de la luminescence de la terre rare par un mécanisme de transfert d'énergie. Globalement, l'émission de la terre rare est majoritairement issue de ce transfert d'énergie car il existe entre trois et quatre ordres de grandeurs entre le domaine UV (matrice) et le domaine visible (europium). Les spectres de photoluminescence ont montré une certaine perte d'efficacité avec le traitement thermique. L'efficacité de luminescence globale est sans doute liée à l'évolution de la structure avec les traitements thermiques comme cela a été expliqué précédemment.

4.2.3.3 Conclusion sur les propriétés optiques des films de ZnO:Eu recuits

Les mesures du gap optique ont bien mis en évidence que le traitement thermique *ex situ* entraîne une diminution du gap optique et de l'énergie d'Urbach. Le gap optique décroît par

l'effet Burstein-Moss qui indique une certaine diminution du nombre de porteurs de charge. L'énergie d'Urbach est une quantité qui reflète la concentration de défauts présents dans la matrice de ZnO:Eu. Sa diminution signifie que la structure possède de moins en moins de défauts avec le traitement thermique et cela malgré une ségrégation importante au bas du film.

De plus, sur les spectres de photoluminescence, nous avons pu confirmer les émissions de l'euporium trivalent et divalent ainsi que celle de la matrice. La luminescence de l'euporium trivalent est présente à la fois pour une excitation résonante (euporium optiquement actif) et non résonante (transfert d'énergie de la matrice vers la terre rare). Par des mesures de photoluminescence d'excitation, nous avons pu montrer que l'émission à 615 nm est bien possible via la matrice et directement via la terre rare. Le traitement thermique *ex situ* provoque une atténuation voire une suppression de certains canaux d'excitations résonnantes avec la terre rare.

4.2.4 Propriétés électriques des films de ZnO:Eu recuits

Un dispositif électroluminescent doit pouvoir conduire l'électricité pour activer les dopants et les résultats obtenus pour les films non recuits n'étant pas satisfaisants, nous avons essayé d'utiliser les traitements thermiques pour optimiser cette propriété. Comme dans le cas des films de ZnO:Eu non recuits, la conductivité électrique a été déterminée par la méthode des «quatre pointes». Par l'intermédiaire de caractéristiques $I(V)$, elle a pu ainsi être déterminée pour chacun des films recuits ou non et son évolution est représentée sur la Figure 4.24.

La Figure 4.24 nous montre que la conductivité des films de ZnO:Eu est très sensible à l'énergie thermique fournie au film. En effet, le maximum de conductivité ($44,80 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est atteint pour une valeur de T_S de 573 K et une valeur de T_A de 973 K. La valeur minimale ($7,39 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est obtenue pour le film déposé à 373 K et sans recuit.

Cette optimisation de la conductivité électrique pour des valeurs assez élevées de T_S et de T_A est due à l'amélioration de la structure de la matrice de ZnO. Une meilleure structure se manifeste par une texturation (002) prononcée, par une augmentation de la taille moyenne des grains avec la température de recuit et par l'élimination de défauts ponctuels ou étendus qui pourraient entraver la diffusion des porteurs de charge.

L'évolution avec les données thermiques de la conductivité électriques est à comparer avec celle de l'intensité de photoluminescence de la raie d'émission de l'euporium $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Figure 4.20). Nous constatons malheureusement que la conductivité est maximale lorsque l'intensité de la luminescence est minimale et inversement.

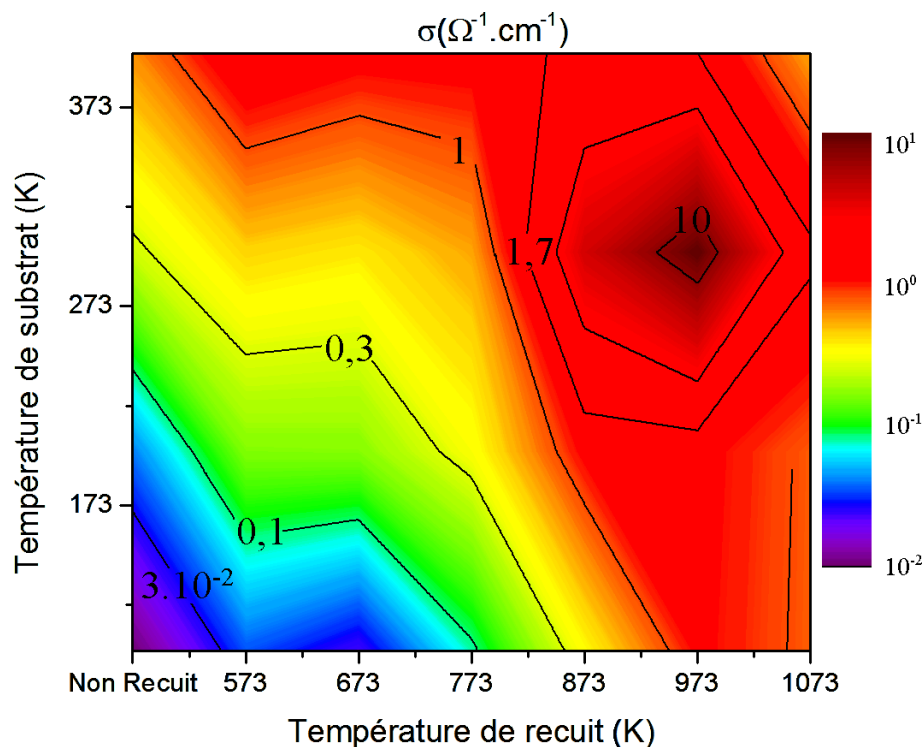


Figure 4.24: Cartographie des valeurs de conductivité électrique des films de ZnO:Eu en échelle logarithmique par la méthode des « quatre pointes » en fonction de T_S et de T_A .

4.2.5 Conclusion sur les propriétés des films recuits

Dans ce chapitre, nous avons présenté les évolutions des deux grandes propriétés physiques indispensables à un dispositif électroluminescent que sont la luminescence des terres rares et la conductivité électrique. Lorsque nos films ne subissent pas de traitement thermique *ex situ*, nous obtenons une certaine intensité de luminescence de la terre rare. Cette intensité est décrite par la théorie de Judd-Ofelt dont les paramètres ont pu être calculés. Ces paramètres décrivent un environnement à faible symétrie favorable à l'émission de l'euprémium. Cette faible symétrie est obtenue pour des films de ZnO:Eu déposés avec une température de substrat de 373 K. A mesure que T_S augmente, nous avons une intensité de luminescence qui diminue. Ceci indique que la terre rare est plus efficace dans son émission dans une matrice de ZnO dont la symétrie est la plus faible (structure avec des défauts). Aussi, une phase de ZnO à faible symétrie ne permet pas l'émission excitonique située vers 380 nm. L'absence d'émission excitonique du ZnO est un avantage certain dans le dispositif envisagé car cette émission UV est nocive pour la santé (risque de cancers de la peau ou brûlure de la rétine). Cependant, la conductivité électrique des films n'est pas optimisée dans ces conditions.

Les traitements thermiques *ex situ* ($T_A = 573$ K à 1073 K) entraînent des modifications structurales des films de ZnO:Eu. A mesure que l'apport global d'énergie thermique est important (T_S et T_A), nous observons une diffusion du dopant vers l'interface film/substrat. Par des mesures XPS, nous avons la confirmation de la présence des formes trivalente et divalente de l'euprium. L'ion trivalent diffuse facilement vers les défauts étendus à la différence de l'ion Eu^{2+} qui tend à rester au sein des grains. Les propriétés structurales en fonction de T_S et de T_A des films de ZnO:Eu montrent que l'apport global de chaleur réduit les déformations de la maille de ZnO et entraîne une augmentation de la taille moyenne des grains. Ces modifications de structure se vérifient par des mesures du gap optique et de l'énergie d'Urbach. Le gap optique augmente avec le taux de dopage moyen et la taille moyenne des grains mais diminue avec la température de recuit T_A . Cependant, les deux propriétés essentielles à un dispositif électroluminescent que sont la luminescence de la terre rare et la conductivité électrique présentent des évolutions en totale opposition avec les grandeurs thermiques. En effet, lorsque l'apport de chaleur donné au film est de plus en plus important, il s'en suit une diminution de l'intensité émise par l'euprium. Au contraire, la conductivité électrique du film de ZnO:Eu augmente significativement. Un compromis doit encore être adopté et cela malgré la tentative des traitements thermiques *ex situ*. Dans le chapitre suivant, nous allons explorer d'autres pistes pouvant modifier favorablement les propriétés physiques escomptées. Il a été observé un mécanisme de transfert efficace entre le terbium et l'euprium dans différentes matrices hôtes permettant l'optimisation de l'émission de l'euprium tout en conservant celle du terbium. Nous allons tenté ce codopage dans le ZnO. D'autre part, des traitements thermiques *ex situ* de différentes natures vont être expérimentés.

Bibliographie

- [1] M. H. N. Assadi, Y. Zhang, R. K. Zheng, S. P. Ringer and S. Li, *Structural and Electronic Properties of Eu- and Pd-doped ZnO*, Nanoscale Research Letters **6** (2011) (1), p. 357
- [2] A. Lakshmanan, V. Sivakumar, R. Satheesh Kumar, R. Bhaskar, M. T. Jose and N. Lakshminarayan, *Synthesis and photoluminescence of Y, Eu co-doped ZnO red phosphor*, Materials Research Bulletin **47** (2012) (2), pp. 419–424
- [3] S. Park and S. Kang, *Effect of Eu Doping on the Electrical and the Optical Characteristics in ZnO:Al Thin Films*, Journal of Korean Physical Society **53** (2008) (1), pp. 299–303
- [4] R. Reisfeld, *Luminescence and prediction of transition probabilities for solar energy and lasers*, Journal of the Less Common Metals **112** (1985) (1–2), p. 9–18

- [5] V. Kumar, V. Kumar, S. Som, M. M. Duvenhage, O. M. Ntwaeaborwa and H. C. Swart, *Effect of Eu doping on the photoluminescence properties of ZnO nanophosphors for red emission applications*, Applied Surface Science **308** (2014), pp. 419–430
- [6] G. L. Baugis, H. F. Brito, W. de Oliveira, F. Rabello de Castro and E. F. Sousa-Aguiar, *The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators*, Microporous and Mesoporous Materials **49** (2001) (1–3), pp. 179–187
- [7] P. Babu and C. K. Jayasankar, *Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Ions in Lithium Borate and Lithium Fluoroborate Glasses*, Physica B: Condensed Matter **279** (2000) (4), pp. 262–281
- [8] W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, *Correlation between structural and luminescent properties of Eu^{3+} doped ZnO epitaxial layers*, Journal of Applied Physics **109** (2011) (5), p. 053502
- [9] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J.-L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui and A. Dinia, *Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering*, Journal of Applied Physics **107** (2010) (12), p. 123522
- [10] T. Koida, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Sota, M. Kawasaki and S. F. Chichibu, *Direct comparison of photoluminescence lifetime and defect densities in ZnO epilayers studied by time-resolved photoluminescence and slow positron annihilation techniques*, phys. stat. sol. (a) **201** (2004) (12), pp. 2841–2845
- [11] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. Antonio and X. Chen, *Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Doped ZnO Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) (3), pp. 686–694
- [12] T. P. J. Han, M. Villegas, M. Peiteado, A. C. Caballero, F. Rodríguez and F. Jaque, *Low-symmetry T_d -distorted Co^{2+} centres in ceramic ZnO:Co*, Chemical Physics Letters **488** (2010) (4–6), pp. 173–176
- [13] Y. F. Lu, H. Q. Ni, Z. H. Mai and Z. M. Ren, *The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics **88** (2000) (1), pp. 498–502
- [14] B. V. Crist, *Handbooks of monochromatic XPS spectra* (XPS International, 1999)
- [15] L.-J. Meng, C. P. Moreira de Sá and M. P. dos Santos, *Study of the structural properties of ZnO thin films by x-ray photoelectron spectroscopy*, Applied Surface Science **78** (1994) (1), pp. 57–61

- [16] E. De la Rosa, S. Sepulveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo and M. J. Yacaman, *Controlling the growth and luminescence properties of well-faceted ZnO nanorods*, The Journal of Physical Chemistry C **111** (2007) (24), pp. 8489–8495
- [17] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres, *Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications*, Nanotechnology **17** (2006) (19), p. 4995
- [18] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun and Z. Tian, *Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical **66** (2000) (1–3), pp. 277–279
- [19] K. Ebisawa, T. Okuno and K. Abe, *Photoluminescence Properties of Eu³⁺-Doped ZnO Nanoneedles*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) (9R), p. 7236

Etude des films de ZnO codopé en europium et terbium

Dans le chapitre précédent, la contribution rouge de l'euporium a été observée. Afin d'obtenir une diode électroluminescente à émission blanche, il nous faut une contribution verte qui peut être apportée par le terbium (émission du terbium vers 545 nm). L'idée de codoper la matrice de ZnO est calculée car en plus de nous apporter la luminescence verte, le terbium devrait permettre d'améliorer la luminescence de l'euporium via un transfert d'énergie du terbium vers l'euporium. Ce transfert d'énergie entre les deux terres rares a été observé dans d'autres matrices que le ZnO comme par exemple le Y_2O_3 [1] ou le SrB_4O_7 [2, 3].

5.1 Paramètres de dépôt et de traitements thermiques *ex situ*

Les films de ZnO:Eu,Tb ont été déposés pour deux densités de puissance : $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans l'enceinte, le gaz choisi reste l'argon sous une pression de 1,5 Pa pour un flux de gaz de 2 sccm. La température de substrat a été fixée à 673 K. Cette température de substrat a été choisie car elle nous permet d'obtenir des films de bonne qualité cristalline malgré quelques phénomènes de ségrégation du dopant. Par ailleurs, nous avons utilisé cette température pour l'étude présentant l'influence de la densité de puissance sur le taux de dopage en euporium. Par soucis de cohérence, nous avons conservé cette valeur de T_S . Dans le cas présent, ce sont les taux de dopage en euporium et en terbium qui vont varier. La distance inter-électrodes est conservée à 70 mm. Les épaisseurs souhaitées sont de 200 nm. Le temps de dépôt pour une DP_{RF} de $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ est de 48 min (cinétique de dépôt de $4,16 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) alors que pour une DP_{RF} de $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, il est de 12 min (cinétique de dépôt de $16,6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Comme expliqué dans le chapitre 2, le dopage en terres rares a été réalisé en disposant sur la cible de ZnO des pastilles d'oxyde d'euporium (Eu_2O_3) et d'oxyde de terbium (Tb_4O_7) aux nombres de 10 et 4, respectivement. Une fois les films déposés sur les substrats, ils sont traités thermiquement suivant différents recuits de type CTA (four classique) et de type RTA (four à lampes).

Avec le recuit de type CTA, le film est placé à la température T_A sous une atmosphère d'azote à une pression de 46 Pa, pendant 1 heure. Avec le recuit de type RTA, les films sont à la température T_A sous une atmosphère d'azote à pression atmosphérique (10^5 Pa) durant 5 s. Les températures de recuit (T_A) ont été de 973, 1173 et de 1373 K. Ces 6 traitements thermiques ont été réalisés sur les deux films de ZnO:Eu,Tb. En accord avec les études précédentes, les films non recuits ne présentent pas de propriétés intéressantes sur le plan électrique, nous nous sommes donc focalisés sur les films ayant subis les traitements thermiques.

Les propriétés chimiques ont été analysées par RBS et XPS. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission pour les propriétés structurales. Des expériences de photoluminescence d'émission et d'excitation ont été menées pour observer la luminescence des terres rares et de la matrice. Enfin, nous finirons par montrer les propriétés de conductivité électrique des films par des mesures de caractéristiques courant-tension $I(V)$.

5.2 Analyses chimiques des films de ZnO:Eu,Tb

Tout comme dans l'étude sur le dopage à l'euporium seul, nous avons déterminé les taux de dopage à la fois en europium et en terbium. Nous avons évalué ces taux par les techniques RBS et XPS.

5.2.1 Analyses RBS

Dans le Tableau 5.1, nous présentons les résultats des analyses RBS obtenus pour les films déposés suivant les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et sans recuit.

<i>Éléments (at%)</i>	<i>$0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$</i>	<i>$1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$</i>
Zinc	51,35	50,66
Oxygène	47,72	46,61
Europium + Terbium	0,94	1,72
Argon	0	1,01

Tableau 5.1: Tableau récapitulant les taux atomiques moyens pour chaque élément présent dans le film pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les résultats ci-dessus montrent que les films présentent une sous-stœchiométrie en oxygène. Pour les deux valeurs de densité de puissance, le rapport entre les concentrations en zinc et en oxygène est environ 0,92. Les taux de dopage en europium et terbium sont cumulés car

la résolution du spectromètre de masse n'est pas suffisante pour pouvoir différencier l'euporium ($Z=63$) du terbium ($Z=65$). Nous obtenons en fait un taux de dopage global en terres rares. Nous pouvons seulement conclure que l'évolution du taux de dopages global en terres rares est bien cohérente avec ce qui a été dit auparavant en ce qui concerne l'étude du taux de dopage avec la densité de puissance. En effet, le taux de dopage global augmente d'un facteur deux lorsque la densité de puissance est doublée. Il est intéressant de noter que le taux d'argon augmente également avec la densité de puissance. Une fois que les films ont subi les traitements thermiques *ex situ*, la répartition du dopant peut changer comme il a déjà été noté avec les films de ZnO:Eu.

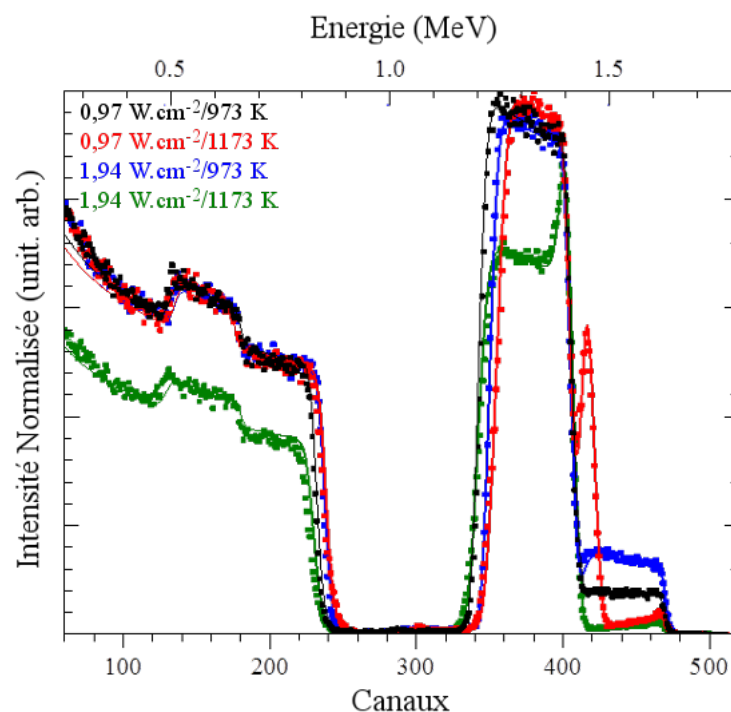


Figure 5.1: Spectres RBS des films déposés avec les deux densités de puissance et recuits par la méthode CTA à 973 (noir et bleu) et à 1173 K (rouge et vert).

La Figure 5.1 représente un ensemble de spectres RBS pour des films de ZnO:Eu,Tb élaborés avec les deux valeurs de DP_{RF} et après des recuits CTA pour des températures de 973 et 1173 K. Un recuit à 1373 K a malheureusement provoqué un décollement du film rendant une analyse RBS impossible. Nous observons assez nettement sur ces spectres une répartition des dopants assez homogène sur toute l'épaisseur du film pour la plus faible température. Par contre, après un traitement thermique à 1173 K, une accumulation des dopants à l'interface film/substrat est observée.

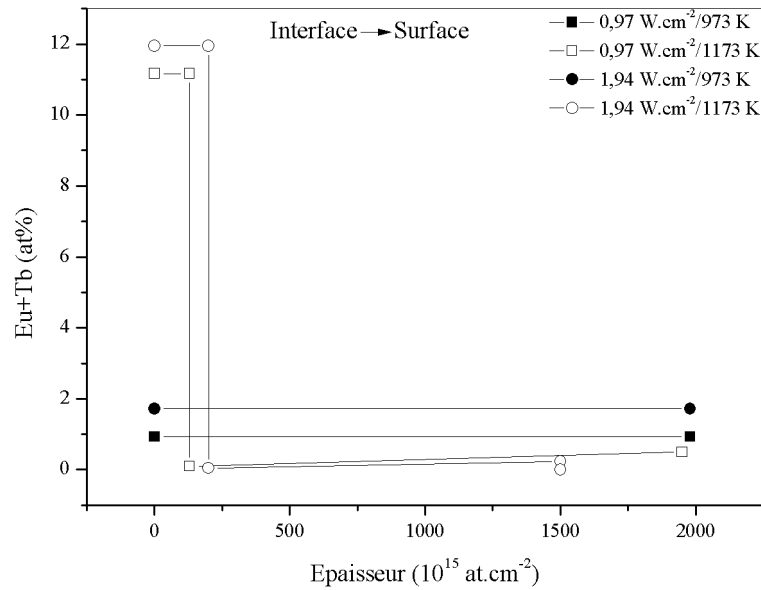


Figure 5.2: Simulation des profils de répartition des dopants (europium + terbium) en fonction de la densité de puissance ainsi qu'avec la température lors du recuit CTA.

La Figure 5.2 présente la répartition des dopants (europium et/ou terbium) avec les traitements thermiques *ex situ*. La répartition des dopants suite à un traitement thermique de température T_A supérieure à 973 K montre bien la ségrégation des dopants vers l'interface film/substrat. Cette ségrégation se fait de manière importante puisque le taux de dopage global croît fortement allant de taux inférieurs au pourcent pour la partie supérieure du film vers des taux allant jusqu'à 6 at% au niveau de l'interface film/substrat.

La technique RBS ne permettant pas de distinguer les deux dopants, nous n'avons pas jugé nécessaire de réaliser des mesures pour les films recuits avec la méthode RTA.

5.2.2 Analyses XPS

Les mesures RBS nous ont permis de déterminer la teneur en dopant dans le film mais le rapport entre les deux terres rares n'étant pas accessible, il nous fallait une méthode plus précise. La technique XPS est l'une d'entre elles. Les résultats des mesures des taux de dopage pour chaque terre rare dans le cas de films élaborés avec les deux valeurs de densités de puissance et n'ayant pas subi de traitement thermique *ex situ*, ont été reportés dans le Tableau 5.2.

Ils montrent clairement une influence de la densité de puissance tant sur le taux de dopage global que sur le rapport entre les concentrations en europium et en terbium. A faible densité

Densités de puissance ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Europium (at%)	Terbium (at%)
0,97	0,51	0,43
1,94	0,70	1,02

Tableau 5.2: Taux de dopage en europium et en terbium pour les films déposés avec les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

de puissance, l'europium est majoritaire alors que l'inverse est observé pour les films déposés avec une forte densité de puissance.

Ces films élaborés avec les deux valeurs de DP_{RF} ont été soumis aux deux types de traitements thermiques CTA et RTA pour les valeurs de températures 973 et 1373 K. Nous avons présenté l'ensemble des spectres XPS hautement résolus pour les éléments Zn, O, Tb et Eu sur les Figures 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6.

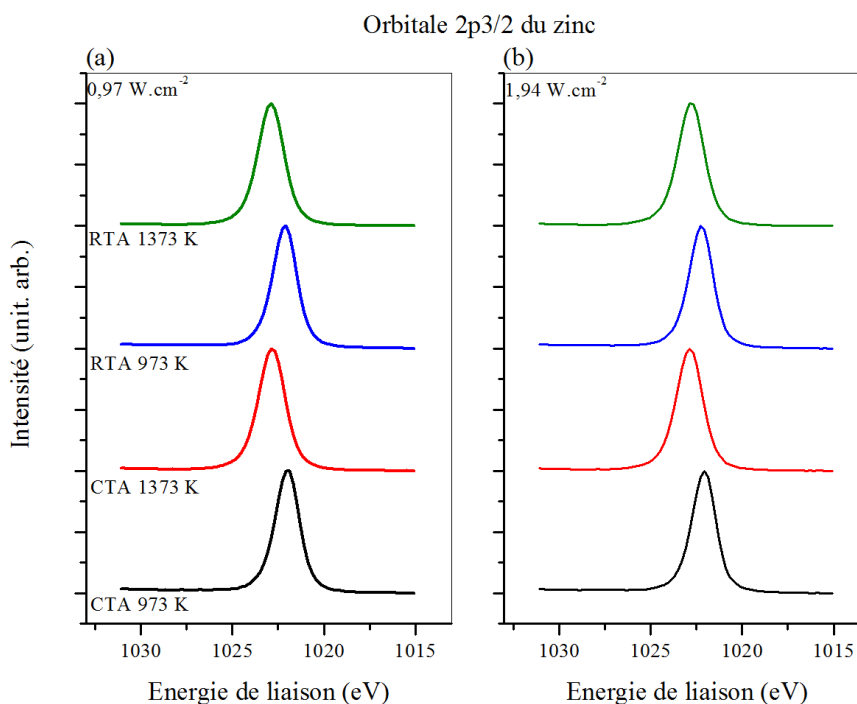


Figure 5.3: Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 2p du zinc suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert), pour les températures de 973 et 1373 K et pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).

Sur ces figures, nous allons traiter séparément les spectres relatifs à la matrice de ZnO (Figure 5.3 pour le zinc et Figure 5.4 pour l'oxygène) et ceux concernant les dopants (Figure 5.5 pour le terbium et Figure 5.6 pour l'europium).

A partir des positions des pics XPS que ce soit celui du Zn2p ou O1s, nous obtenons des

informations sur la nature de l'environnement chimique des atomes. Les pics expérimentaux ont été ajustés et déconvolués par des gaussiennes dont les intensités relatives et leurs positions ont été consignées dans le Tableau 5.3.

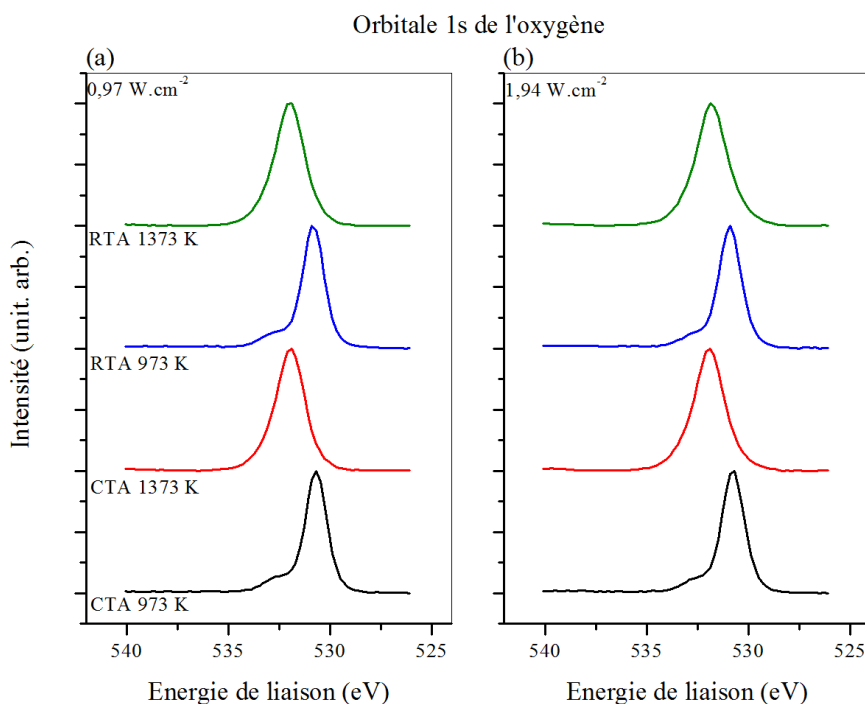


Figure 5.4: Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 1s de l'oxygène suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert), pour les températures de 973 et 1373 K et pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).

L'intensité relative des pics est donnée en pourcentage. Ce pourcentage nous indique la proportion de l'élément en question qui se situe dans un environnement chimique spécifique. De manière générale, nous pouvons remarquer que, quel que soit le type de traitement thermique, les différences entre les spectres sont minimales. La véritable source de modification des propriétés chimiques est la température de recuit (973 à 1373 K).

Concernant l'environnement chimique autour du zinc, nous avons plusieurs pics situés vers 1020,70 ; 1022 et 1022,90 eV. Ces trois pics ne sont pas toujours présents suivant la température de recuit que ce soit par un traitement thermique CTA ou RTA. Les pics situés à 1020,70 et à 1021,97 eV, indiquent des liaisons de type Zn-O. Le troisième pic situé vers 1022,90 eV quant à lui correspond à une liaison de type Zn-OH. Aussi, nous remarquons que les intensités relatives pour une température de recuit de 973 K, sont en faveur des liaisons de types Zn-O pour des rapports de l'ordre de 80 %. Cela signifie que la matrice est essentiellement du ZnO avec quelques impuretés provenant de l'adsorption de l'eau par le film de ZnO:Eu,Tb. Lorsque

DP_{RF}		0,97 W·cm ⁻²				1,94 W·cm ⁻²			
Type de recuit		CTA		RTA		CTA		RTA	
		973 K	1373 K	973 K	1373 K	973 K	1373 K	973 K	1373 K
Zn1	Intensité (%)	7,65	—	6,65	—	11,83	—	17,23	—
	Position (eV)	1020,72	—	1020,76	—	1022,12	1022,89	1022,27	1022,81
Zn2	Intensité (%)	74,31	—	70,39	—	65,58	—	61,36	—
	Position (eV)	1021,97	—	1022,10	—	1022,07	—	1022,22	1022,81
Zn3	Intensité (%)	18,05	100	22,96	100	16,9	100	21,41	100
	Position (eV)	1022,91	1022,85	1022,86	1022,90	1022,92	1022,89	1022,88	1022,81
O1	Intensité (%)	85,10	6,89	85,70	6,62	88,70	20,91	89,06	25,82
	Position (eV)	530,68	530,65	530,81	530,57	530,74	531,04	530,90	530,96
O2	Intensité (%)	—	74,35	—	78,29	—	53,52	—	49,94
	Position (eV)	—	531,89	—	531,94	—	531,90	—	531,82
O3	Intensité (%)	14,90	—	14,30	—	11,30	25,58	10,94	24,24
	Position (eV)	532,47	—	532,60	—	532,54	532,85	532,67	532,75
O4	Intensité (%)	—	18,76	—	15,09	—	—	—	—
	Position (eV)	—	533,05	—	533,23	—	—	—	—

Tableau 5.3: Intensités relatives et positions des pics XPS obtenues par simulation des pics avec des gaussiennes.

le film de ZnO:Eu,Tb est recuit sous une température de 1373 K, les pics qui caractérisent la présence de la matrice de ZnO disparaissent pour ne laisser que celui situé à 1022,80 eV. Ceci présage une modification significative de la matrice de ZnO vers une autre matrice. Une matrice probable générée par le recuit à 1373 K est la willémite de formule chimique Zn_2SiO_4 . En effet, au sein de la matrice de willémite, le pic XPS de l'ion Zn^{2+} est situé vers 1022,8 eV [4]. Ceci reste à confirmer par des analyses structurales.

L'autre élément fondamental composant la matrice de ZnO est l'oxygène. Les pics XPS de l'oxygène sont au nombre maximum de 4. Ils sont situés vers 530,70 ; 531,90 ; 532,5 et 533 eV. Comme pour le zinc, l'oxygène voit son environnement chimique se modifier seulement suivant la température du substrat. Entre une température de recuit de 973 K et de 1373 K, les positions des pics ne sont pas les mêmes. Pour une température de 973 K, nous avons deux pics situés à 530,70 et à 532,50 eV. Ces deux pics représentent deux types de liaison qui sont respectivement Zn-O et O adsorbé (ex : CO_2). Ceci rejoint ce qui a déjà été présenté pour les films de ZnO:Eu recuits à des températures inférieures à 1073 K, nous confortant dans l'idée que le film ne subit pas de transition chimique importante à une température de recuit de 973 K. Ceci n'est plus le cas pour une température de recuit de 1373 K. En effet, à 1373 K, les pics XPS de l'oxygène ne sont plus exactement aux mêmes positions (530,8 ; 531,90) et le spectre XPS présente un pic supplémentaire apparaissant à 533 eV. Le premier pic correspond toujours à l'oxygène situé dans une liaison de type Zn-O. Cependant, l'intensité relative de ce pic est beaucoup plus faible que pour une température de recuit de 973 K allant de 85 % (en moyenne) à entre 7 et 20 %.

Ceci confirme de nouveau une atténuation de la signature de la matrice de ZnO au profit de celle de la nouvelle matrice. Concernant ces deux autres pics situés vers 531,90 et 533 eV, ils montrent la présence de liaisons de type Si-O et Si-OH. Ces liaisons ne sont présentes que dans une matrice silicatée telle que la matrice de willémite (Zn_2SiO_4).

Ces informations chimiques montrent que le recuit à 1373 K modifie de manière significative la matrice de ZnO pour faire apparaître une matrice silicatée. Cette nouvelle phase est probablement la willémite. Elle se formerait par réaction en phase solide entre le substrat de silicium et le film de ZnO et ce suivant l'équation bilan suivante :



Ces résultats sont à confronter à des analyses structurales pour confirmer l'apparition de nouvelles phases de type silicates.

Dans ce qui suit, nous allons discuter des dopants et de leurs valences. Les Figures 5.5 et 5.6 présentent les spectres XPS correspondant aux orbitales 3d du terbium et de l'euporium pour les deux valeurs de DP_{RF} et pour les différents traitements thermiques (CTA et RTA aux températures 973 et 1373 K).

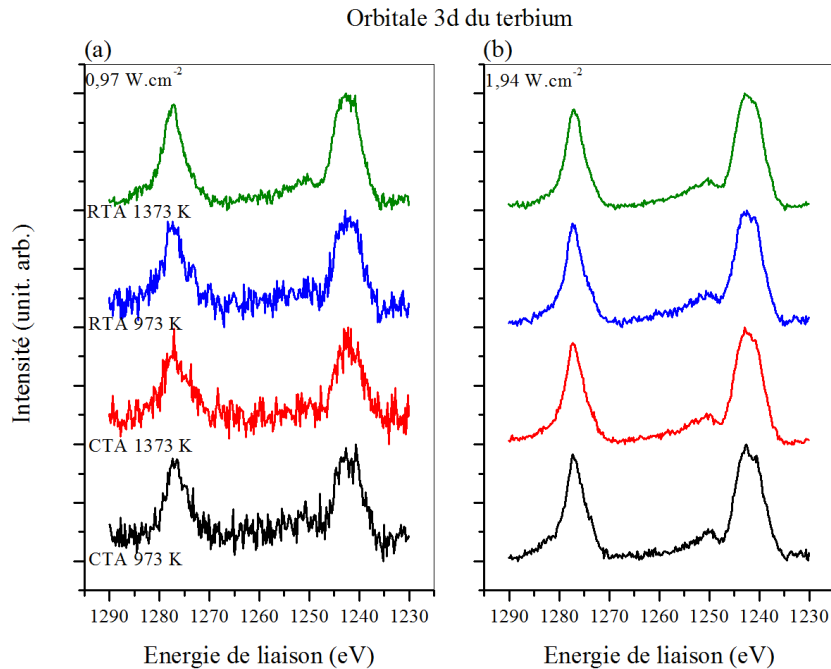


Figure 5.5: Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 3d du terbium suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert) et pour les températures de 973 et 1373 K, pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).

Nous observons à nouveau que le type de traitement thermique n'influe pas sur la valence des terres rares mais cette dernière est modifiée par la température de recuit. Cependant, ceci s'observe pour l'euprimum mais le terbium ne semble pas être sensible à la température de recuit. En effet, pour les deux valeurs de DP_{RF} , le terbium reste très majoritairement sous la valence +3. Ceci est en cohérence avec le potentiel standard du couple redox (Tb^{4+}/Tb^{3+}) qui est de 3,1 V [5]. Cette valeur est significative de la stabilité de l'ion Tb^{3+} au regard de sa forme oxydée dans la matrice de ZnO. A la différence du terbium, la valence de l'euprimum est très sensible à la température de recuit.

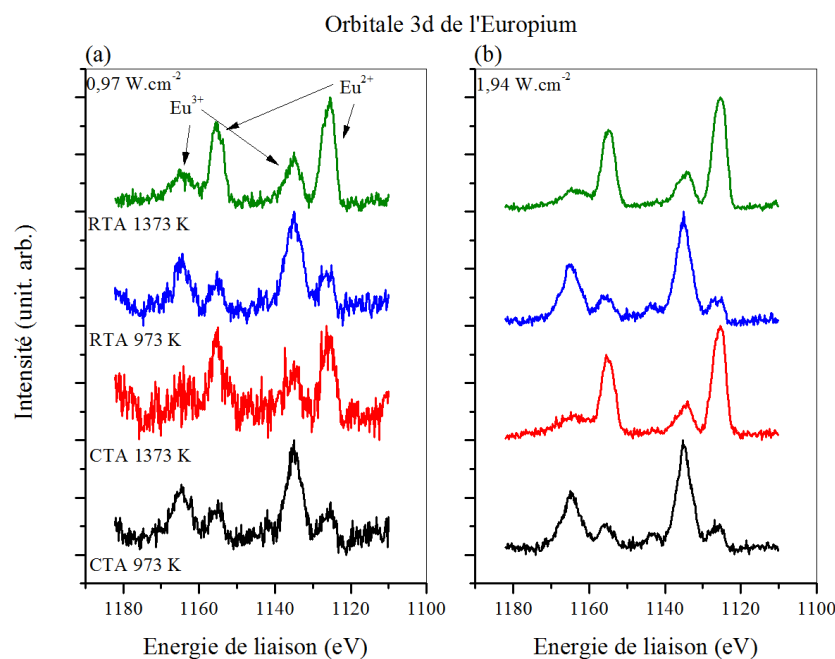


Figure 5.6: Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 3d de l'euprimum suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert) et pour les températures de 973 et 1373 K, pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).

Entre les températures de recuit de 973 K et de 1373 K, les rapports des intensités des pics correspondant aux deux valences de l'euprimum s'inversent. Pour $T_A = 973 \text{ K}$, l'euprimum est à majorité trivalente alors qu'à $T_A = 1373 \text{ K}$, c'est la forme divalente qui devient prépondérante. En effet, aux faibles valeurs de T_A (973 K), le film de ZnO:Eu,Tb ne réagit pas avec le substrat et donc la matrice est purement composée de ZnO. Nous savons que lorsque l'euprimum est inséré dans la matrice de ZnO, une partie reste dans le cœur des grains (euprimum en substitution au zinc) et une autre diffuse vers les défauts étendus (joints de grains etc. . .). L'euprimum situé dans le cœur des grains a la possibilité de capter un électron de la bande de conduction pour devenir divalent. Dans les défauts étendus, l'euprimum forme avec l'oxygène des phases amorphes

d' Eu_2O_3 . Ces mécanismes valables pour ZnO expliquent l'équilibre électrochimique de la terre rare.

Aussi, les mesures XPS ont confirmé une modification radicale de la matrice de ZnO pour une autre qui serait composée de silicates. Ce point est validé par une diminution importante des intensités relatives des pics Zn1 et Zn2 liés au ZnO pour une augmentation du pic Zn3 lié au silicate de zinc. Dans ces conditions, si la nature chimique et structurale de la matrice change simultanément avec la valence de l'euporium ($+3 \rightarrow +2$) alors cela signifie que cette nouvelle matrice permettrait la stabilisation de la forme divalente de l'euporium. D'autre part, nous savons que les ions Eu^{3+} migrent vers le bas du film pour des valeurs de T_A élevées contrairement aux ions Eu^{2+} qui restent dans les grains. Cela peut aussi expliquer l'inversion des rapports.

5.2.3 Conclusion

Les analyses chimiques RBS et XPS ont bien confirmé la présence des deux dopants dont les concentrations ont été mesurées efficacement par les mesures XPS. La répartition des dopants en épaisseurs pour les films recuits par des traitements thermiques CTA et RTA à 973 K, est relativement homogène ce qui n'est plus le cas pour les films recuits à des températures de 1373 K. Par des analyses XPS, nous avons pu remonter aux types d'environnements chimiques autour des éléments zinc et oxygène. Ces analyses ont montré qu'à 1373 K, la structure du film est vraisemblablement modifiée par une diffusion importante des espèces entre le film et le substrat pour former une nouvelle phase. La formation de cette nouvelle phase entraîne la modification de la valence de l'ion euporium. Pour des températures de recuits de 973 K, l'euporium est majoritairement trivalent. A 1373 K, la forme divalente devient prépondérante (pour une profondeur de 50 nm). Cette inversion de la valence majoritaire de l'euporium est signe que l'ion Eu^{2+} est encore plus stable dans la willémite que dans le ZnO. Concernant le terbium, les traitements thermiques n'ont aucune influence sur sa valence.

5.3 Analyses structurales des films de ZnO:Eu,Tb

5.3.1 Diffraction des rayons X

Les analyses XPS ont permis d'observer des changements radicaux de la matrice de ZnO vers une matrice d'une autre nature pour des traitements thermiques à hautes températures (supérieures à 973 K). Ces modifications de matrice peuvent être détectées par diffraction des rayons X dans le cas bien sûr où la nouvelle phase présente un ordre à grande distance. Pour

cela, nous avons analysé les propriétés structurales des films de ZnO:Eu,Tb par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano.

La Figure 5.7 montre les diagrammes de diffraction obtenus pour les films de ZnO:Eu,Tb élaborés avec les deux valeurs extrêmes de DP_{RF} et pour des traitements thermiques CTA à des températures allant de 973 à 1373 K.

Pour les films recuits par les méthodes CTA et RTA à 973 K, la structure du film est toujours de type ZnO wurtzite orientée suivant la direction préférentielle [001] avec le pic de diffraction situé à $34,4^\circ$ et $72,4^\circ$. A 1173 K, nous avons l'apparition d'autres pics de diffraction qui correspondent à des oxydes de terres rares tels que l'oxyde de terbium (Tb_2O_3) avec le pic situé à $28,9^\circ$ (plans (222)), le sesquioxide d'euporium (Eu_2O_3) ayant un pic de diffraction situé à $56,3^\circ$ (plans (622)) et le monoxyde d'euporium à $29,9^\circ$ (plans (111)).

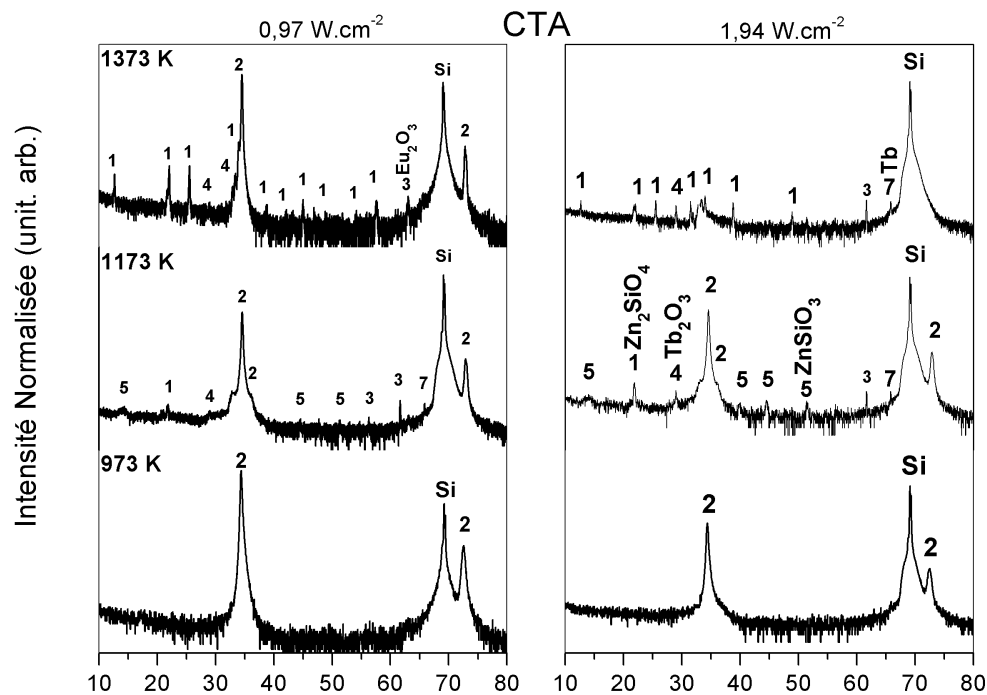


Figure 5.7: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux valeurs extrêmes de DP_{RF} et recuits par la méthode CTA à 973, 1173 et 1373 K. Les pics ont été indexés suivant la nature du cristal diffractant : (1) willémite, (2) ZnO, (3) Eu_2O_3 , (4) Tb_2O_3 , (5) $ZnSiO_3$, (6) EuO et (7) Tb. Les diagrammes ont été normalisés à l'épaisseur.

Nous avons aussi la présence d'une phase silicatée de formule chimique $ZnSiO_3$. Son pic de diffraction est situé vers 14° (plans (110)). A 1373 K, toutes les phases précédemment citées sont présentes mais une nouvelle fait sont apparition. Comme attendu, cette phase est la willémite (Zn_2SiO_4) dont les pics de diffraction X sont aux angles suivants $12,7^\circ$; $21,7^\circ$; $22,1^\circ$;

25,5 ; 34 ; 38,8 ; 42,1 ; 45 ; 47 ; 48,9 ; 57,6 ; 60,9 °. Ces angles 2θ correspondent respectivement aux plans (110), (211), (300), (220), (140), ($4\bar{2}3$), (502), (600), (250), ($6\bar{3}3$), (170), ($8\bar{4}3$). Il est intéressant de noter que le pic (002) du ZnO pour $DP_{RF} = 1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $T_A = 1373 \text{ K}$ a pratiquement disparu. Ce résultat laisse penser que la matrice de ZnO est très fortement affectée par le traitement thermique. Elle l'est d'autant plus que le taux de dopage global est plus élevé pour cette valeur de DP_{RF} . La Figure 5.8 ci dessous représente les diagrammes de diffraction des mêmes films ayant subi des traitements thermiques RTA avec les mêmes températures que précédemment.

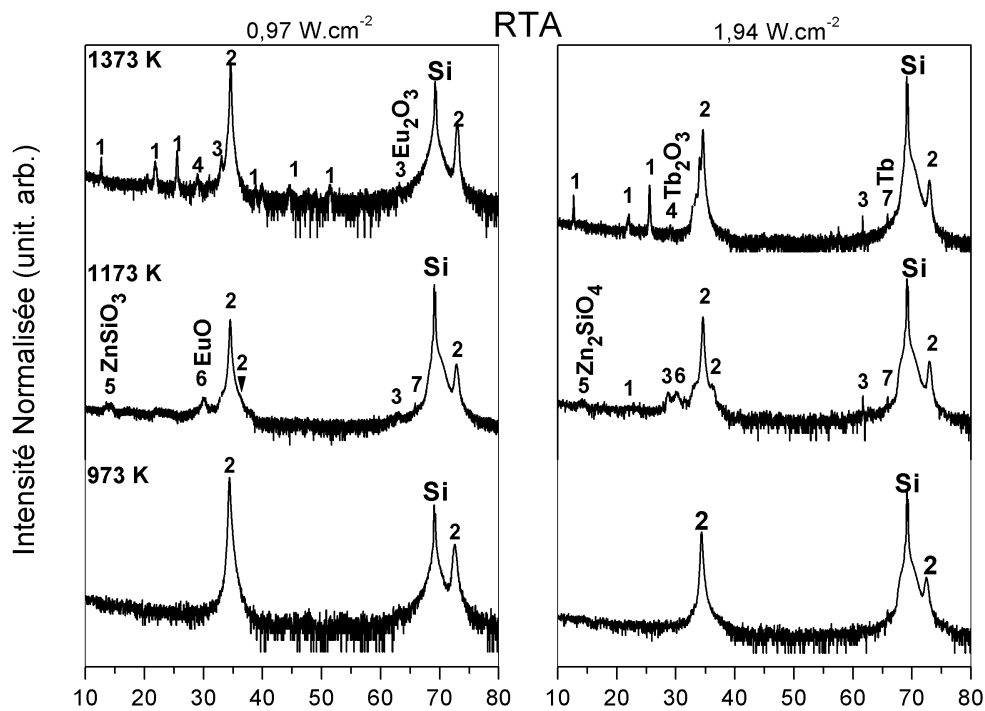


Figure 5.8: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux valeurs extrêmes de DP_{RF} et recuits par la méthode RTA à 973, 1173 et 1373 K. Les pics ont été indexés suivant la nature du cristal diffractant : (1) willémite, (2) ZnO, (3) Eu_2O_3 , (4) Tb_2O_3 , (5) ZnSiO_3 , (6) EuO et (7) Tb . Les diagrammes ont été normalisés à l'épaisseur.

Nous constatons que le type de recuit (CTA ou RTA) n'induit pas de grandes différences entre les films recuits pour une même température. En effet, nous retrouvons bien l'ensemble des phases observées après les traitements CTA. Ce constat est aussi applicable pour la densité de puissance. Celle-ci modifie le taux de dopage en terre(s) rare(s) mais ne semble pas avoir agi sur les phases en présence après recuits. Par contre, les pics de ZnO restent présents même pour $DP_{RF} = 1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $T_A = 1373 \text{ K}$ contrairement au recuit CTA.

Parmi les nouvelles phases, nous avons la willémitte de formule chimique Zn_2SiO_4 qui possède une maille de type rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}$ (JCPDS card 37-1485). Ce cristal résulte dans notre cas de la réaction à l'état solide du film avec le substrat de silicium [6]. Le seuil en température permettant la formation de silicate de zinc est de 1173 K.

Une autre phase nouvellement formée à 1173 K est le cyclo-pyroxène (ZnSiO_3). Le cyclo-pyroxène est aussi issu d'une réaction entre le film et le substrat de silicium suivant l'équation bilan :



La structure cristalline du ZnSiO_3 est donnée par les paramètres de maille suivant : $a = 0,979$ nm, $b = 0,916$ nm, $c = 0,530$ nm et $\beta = 111,42^\circ$ avec le groupe d'espace est $C2/m$ [7]. Ces deux nouvelles phases sont issues de la consommation du substrat par le film. Seulement, ce ne sont pas les seules qui se forment à la suite du recuit car les terres rares elles aussi diffusent au sein de la matrice pour donner leurs oxydes de terres rares respectives. La ségrégation des terres rares pour donner leurs oxydes a déjà été observée pour des films de ZnO dopés soit europium ou soit terbium [8, 9]. Ces oxydes de terres rares sont aux nombres de trois : Eu_2O_3 , EuO et Tb_2O_3 .

Le sesquioxyde d'europium (Eu_2O_3) est sous une phase cristallisée de géométrie cubique de paramètre de maille $a = 1,084$ nm et de groupe d'espace $I2_13$ [10]. L'autre oxyde possible est le monoxyde d'europium (EuO). Il cristallise avec une maille cubique dont le paramètre a est de 0,514 nm et le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$. La présence de ce cristal dans un film recuit confirme l'existence de l'ion Eu^{2+} au sein du film puisque ce cristal est composé d'ion Eu^{2+} et d'ion oxyde. Le terbium obéit aussi au mécanisme de ségrégation pour former le sesquioxyde de terbium (Tb_2O_3). Le cristal de Tb_2O_3 possède une structure de type cubique et de paramètre de maille égal à 1,072 nm et de groupe d'espace identique à celui du cristal d' Eu_2O_3 qui est $I2_13$. Enfin, nous avons le terbium métallique qui se présente avec une structure hexagonale de paramètres de maille $a = 0,360$ nm et $c = 0,569$ nm et de groupe d'espace $P63/mmc$. La présence de ces phases montre à l'évidence qu'il existe une température à ne pas dépasser si nous souhaitons garder l'intégralité de la matrice de ZnO. Par ailleurs, nous avons constaté des problèmes d'adhérence du film sur le substrat après les traitements thermiques à hautes températures qu'il s'agisse des traitements CTA et RTA.

5.3.2 Microscopie électronique en transmission

La diffraction des rayons X nous a permis de constater l'apparition de nouvelles phases pour des températures de recuit au-delà de 1173 K. Grâce à la microscopie électronique en transmission, nous pouvons apprécier plus localement comment la structure du film a évolué. Les Figures 5.9 et 5.10 présentent les images en microscopie électronique conventionnelle et haute résolution d'un film élaboré pour une DP_{RF} de $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuit à 1173 K par RTA et pour un autre film élaboré avec une DP_{RF} de $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuit à 1373 K par CTA.

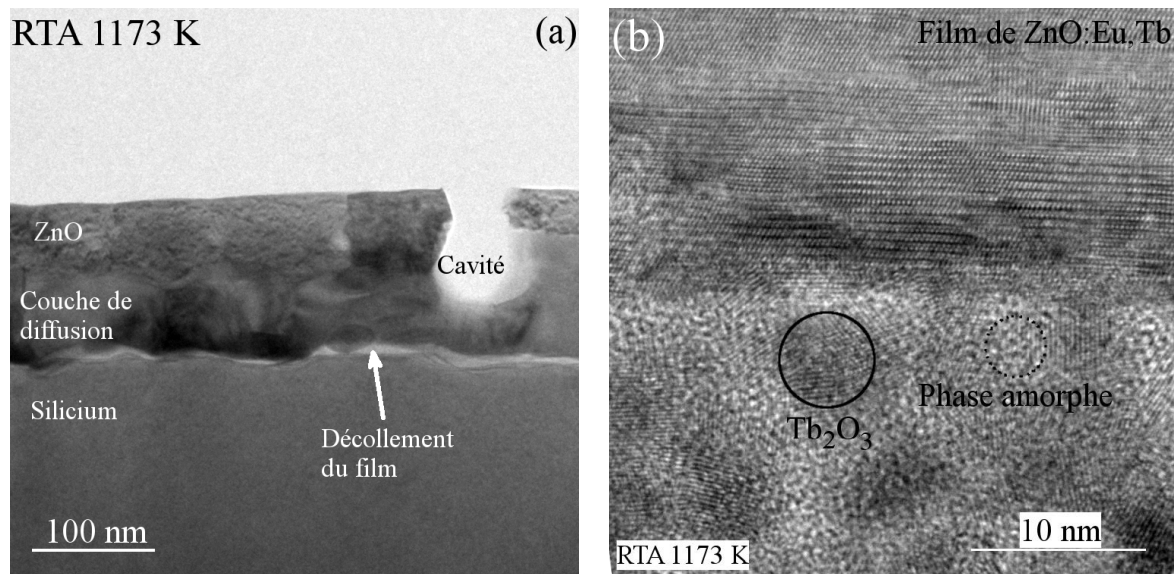


Figure 5.9: (a) Image en champ clair du film de ZnO:Eu,Tb recuit à 1173 K par RTA. (b) Image MEHR de l'interface entre la couche de diffusion et la partie du film de ZnO:Eu,Tb qui n'a pas réagi avec le substrat.

Sur la Figure 5.9a, nous remarquons que le film comporte des cavités et des hétérogénéités au sein du film. De plus, nous constatons un décollement du film. Enfin, entre la partie supérieure du film et le substrat, nous observons une autre région ayant des contrastes différents et plus diffus. Cette partie intermédiaire est la couche dite de «diffusion» qui correspond au produit de la réaction solide entre le substrat et le film de ZnO:Eu,Tb. Cette couche est présente sur les Figures 5.9a et 5.10a. L'épaisseur de cette couche est respectivement de l'ordre de 100 nm et 40 nm. Les Figures 5.9b et 5.10b sont des images en microscopie électronique haute résolution montrant un «focus» sur l'interface entre les parties supérieures et inférieures du film. Nous reconnaissons parfaitement la structure du ZnO sur la partie supérieure alors que la partie inférieure est composée de nanograins dans une matrice amorphe. Ces grains cristallisés, orientés de manière aléatoire, sont des oxydes de terres rares (par déduction de transformées de Fou-

rier locales) tels que l'oxyde d'euporium (Eu_2O_3) et l'oxyde de terbium (Tb_2O_3). Ceci montre bien que pour des températures de l'ordre de 1173 K, l'euporium et le terbium cristallisent sous forme de leurs oxydes respectifs. La matrice de la couche de diffusion quant à elle, est amorphe et riche en oxygène avec la présence de zinc et de silicium révélée par des mesures EDX (non montrées). Ce résultat confirme la forte interaction entre le substrat de silicium et le film de ZnO:Eu,Tb.

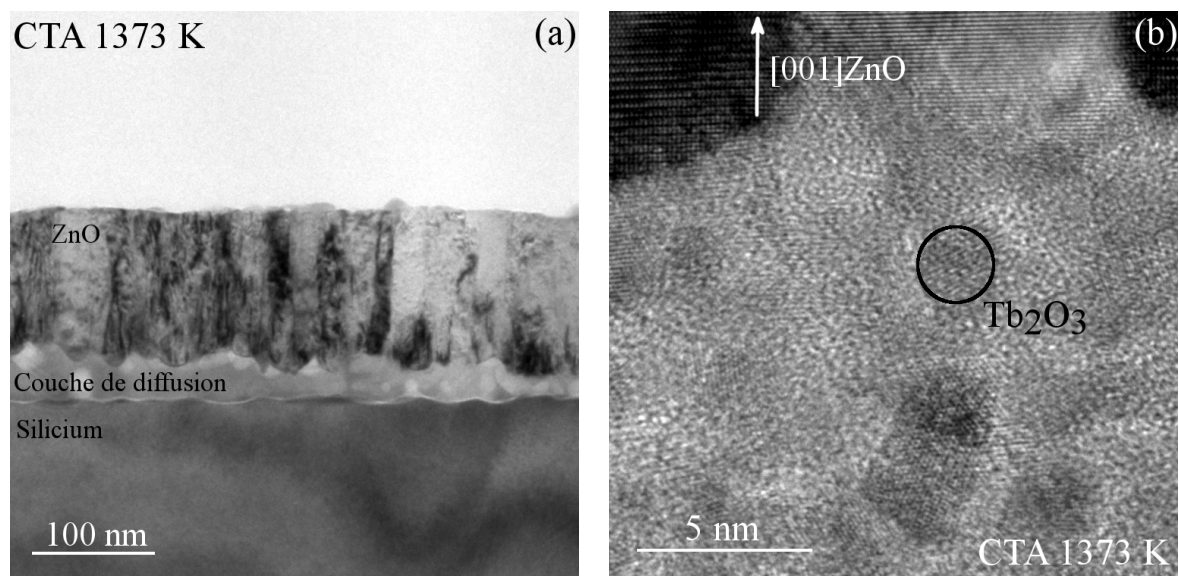


Figure 5.10: (a) Image en champ clair du film de ZnO:Eu,Tb recuit à 1373 K par CTA. (b) Image MEHR de l'interface entre la couche de diffusion et la partie du film de ZnO:Eu,Tb qui n'a pas réagi.

La diffusion des terres rares vers l'interface film/substrat fût décelée lors de l'étude de l'influence de la température de substrat sur les propriétés des films de ZnO:Eu. Dans le cas présent, la quantité de chaleur apportée au film est bien supérieure et par conséquent, cette diffusion est accélérée jusqu'à provoquer la formation de cristaux d'oxydes de terres rares et de willémitte. La présence de cette nouvelle phase de willémitte est confirmée par l'image en MEHR de la Figure 5.11 avec sa transformée de Fourier associée sur la Figure 5.11b.

Dans le cas présent, le grain de willémitte de taille beaucoup plus importante que celle des grains d'oxydes de terres rares, est orienté suivant la direction [100]. De plus, la transformée de Fourier comporte des tâches (indiquées par un cercle) de double diffraction.

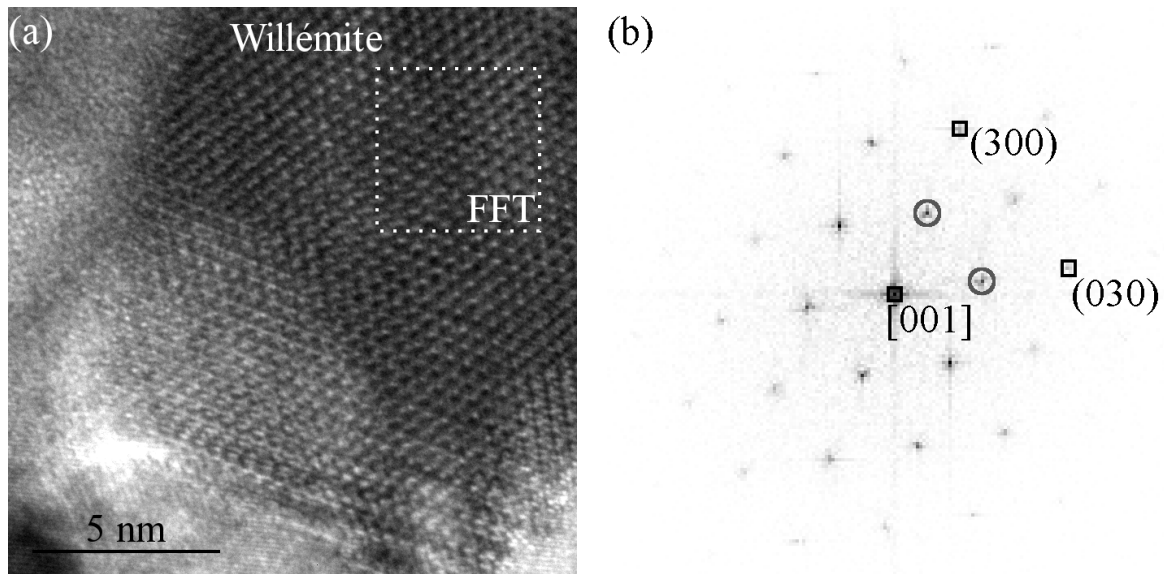


Figure 5.11: (a) Image en microscopie électronique haute résolution d'un grain de willémite d'un film de ZnO:Eu,Tb recuit par CTA à 1373 K et (b) la transformée de Fourier de la zone délimitée par le cadre en pointillés.

5.3.3 Conclusion

Les analyses structurales ont montré qu'à partir de recuits CTA et RTA, de nouvelles phases se forment à l'interface entre le substrat de silicium et le film pour des températures de recuit supérieures à 973 K. Ces phases cristallisent sous forme de grains orientés de manière aléatoire et entourés d'une matrice amorphe. Étonnamment, l'épaisseur de cette couche de matériau composite est plus importante pour des recuits RTA (de l'ordre de 100 nm). Une densité de puissance importante semble favoriser une détérioration plus prononcée de la matrice de ZnO après un recuit CTA à 1373 K.

Ces nouvelles phases à l'interface film/substrat ne sont bien évidemment pas souhaitables sur un plan structural. Par ailleurs, elles détériorent la tenue mécanique des films sur le substrat. Les températures de traitements thermiques de ces films sur le silicium ne doivent donc pas être trop élevées (inférieures à 1173 K). D'autres substrats comme le saphir par exemple sont moins sensibles à cette température puisqu'une interaction film/substrat n'est observée qu'à partir d'une température de 1273 K [11]. Enfin, contre toute attente, nous n'observons pas de différence fondamentale entre les recuits de type CTA et RTA concernant les phases en présence.

5.4 Propriétés de luminescence des films de ZnO:Eu,Tb

Jusqu'à maintenant, tous les spectres de photoluminescence qu'ils soient d'émission ou d'excitation ont été corrigés en tenant compte du modèle présenté au chapitre 2. Cependant, ici, cette correction n'est pas applicable car la répartition du dopant dans le film et la nature du matériau sur toute l'épaisseur du film sont inhomogènes. C'est donc pour cela que les spectres ne seront traités que de manière qualitative.

5.4.1 Spectres de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés à partir d'une longueur d'onde d'excitation de 270 et de 360 nm. Les spectres de PLE ont été effectués suivant deux longueurs d'onde d'émission : 545 et 615 nm. Ces longueurs d'onde d'émission sont celles des transitions les plus intenses du terbium et de l'euporium.

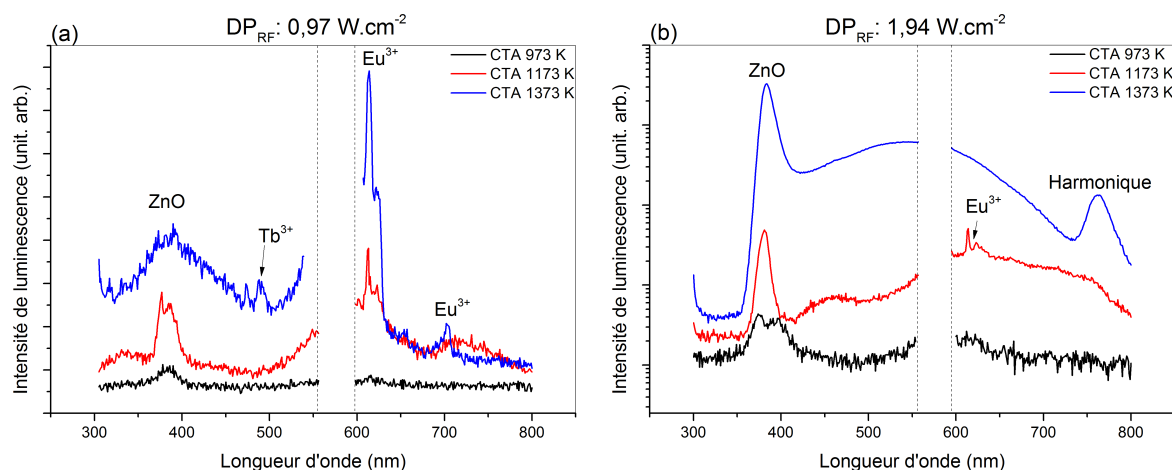


Figure 5.12: Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) 1,94 W.cm⁻² et recuits par un traitement CTA à différentes températures.

Les spectres de photoluminescence obtenus à partir d'une excitation à 270 nm des films recuits par les méthodes CTA et RTA, sont représentés respectivement sur les Figures 5.12 et 5.13 pour les deux types de traitements, lorsque la température de recuit augmente, la largeur du pic principal du ZnO a tendance à s'élargir. Ceci est le signe caractéristique d'une dégradation structurale de la matrice. L'autre partie du spectre, vers les longueurs d'onde plus élevées, montre la contribution de la luminescence de l'ion Eu³⁺. Pour un recuit CTA et pour $T_A = 973 \text{ K}$, l'intensité de luminescence vers 615 nm est faible voire nulle. Lorsque $T_A = 1173 \text{ K}$, le signal

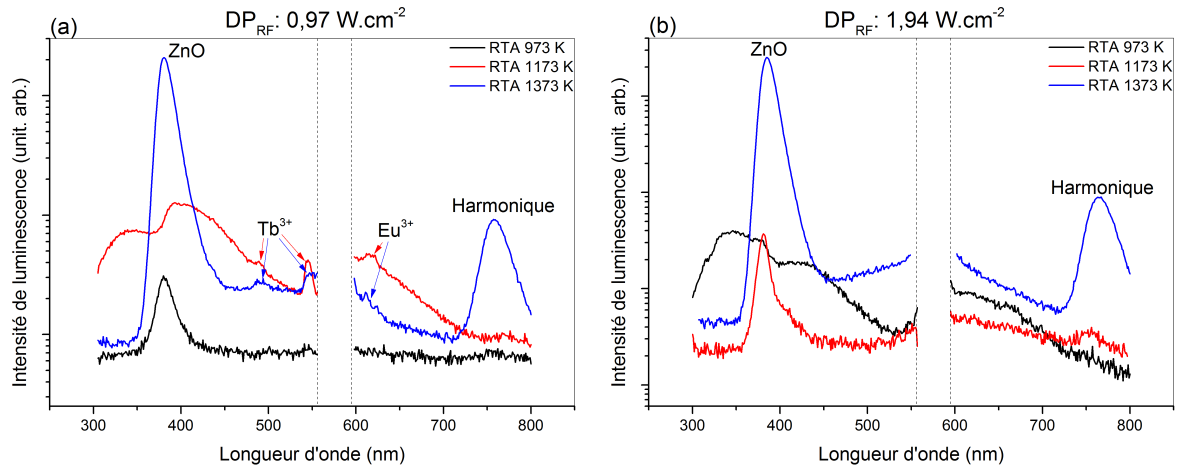


Figure 5.13: Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) 1,94 W.cm⁻² et recuits par un traitement RTA à différentes températures.

de l'euporium est beaucoup plus significatif. A 1373 K, le signal de la terre rare est bien visible pour l'échantillon déposé avec une DP_{RF} de 0,97 W.cm⁻². Concernant les recuits RTA, la luminescence de l'euporium est observée pour les deux valeurs de T_A les plus élevées. Nous constatons également que la valeur de DP_{RF} de 1,94 W.cm⁻² n'est pas favorable à la luminescence des terres rares dans tous les cas de figure. Concernant l'ion Tb³⁺, nous observons sa signature pour les mêmes conditions que celles de l'euporium. Nous rappelons que, dans ce cas, le terbium est minoritaire par rapport à l'euporium (0,51 at% d'euporium et 0,43 at% de terbium). Les faibles intensités observées pourraient s'expliquer par les faibles concentrations en terres rares.

Au vu de ces spectres, nous pouvons penser que le rapport entre l'euporium et le terbium joue un rôle important sur la luminescence de l'un ou de l'autre. De plus, ces spectres ont été acquis avec une excitation résonnante pour les deux terres rares. En somme, le signal de chaque terre rare devrait être présent. Le fait d'observer essentiellement la signature de l'Eu³⁺ pourrait s'expliquer également par un mécanisme de transfert jouant en la faveur de l'euporium. Avant d'en arriver à la discussion sur les mécanismes de transfert, nous avons voulu confirmer ou infirmer ces données en excitant nos films sous une excitation faiblement résonnante pour les terres rares mais résonnante pour la matrice. La longueur d'onde choisie est de 360 nm. Les spectres correspondant sont présentés sur les Figures 5.14 et 5.15.

Ici encore, nous remarquons que le type de traitement thermique CTA ou RTA agit peu sur la luminescence des films. Lorsque le film de ZnO:Eu,Tb est recuit à 973 K, nous observons dans tous les cas que, dans le domaine de l'UV, l'émission du ZnO présente de multiples pics.

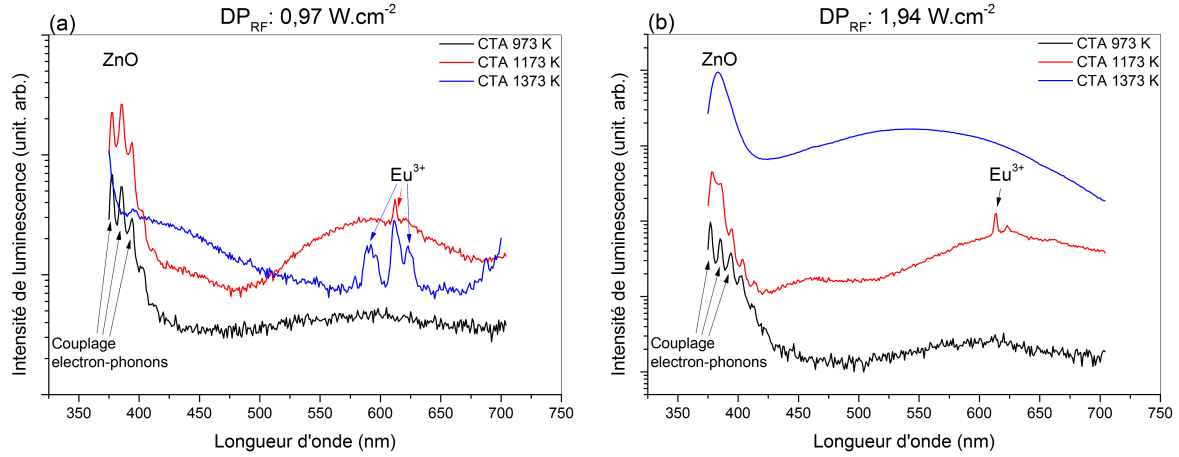


Figure 5.14: Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) $1,94 \text{ W.cm}^{-2}$ et recuits par un traitement CTA à différentes températures.

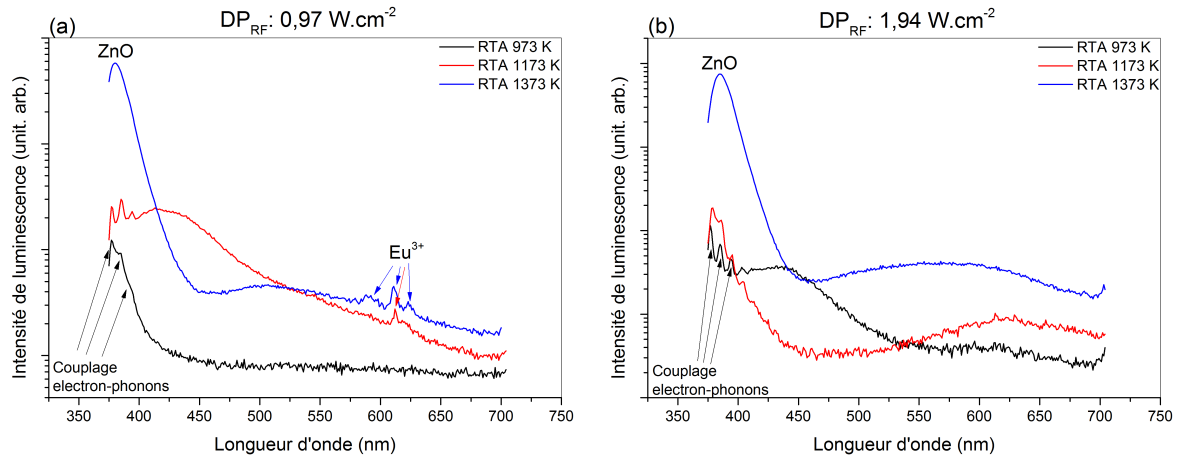


Figure 5.15: Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) $1,94 \text{ W.cm}^{-2}$ et recuits par un traitement RTA à différentes températures.

Ces pics sont le reflet de l'ordre cristallin qui règne dans la matrice puisqu'ils proviennent de l'interaction entre l'électron de la bande de conduction issus de la photoionisation avec les phonons du cristal de ZnO. Le nombre de ces pics nous renseigne donc sur l'état cristallin de la matrice : plus le nombre de ces pics est important plus l'ordre à grande distance est élevé. Chakraborty *et al.* ont proposé une relation empirique qui permet de vérifier l'écart ΔE entre chaque pic [12].

$$\Delta E = n\hbar\omega_{LO} - \Delta E_{th} \quad (5.3)$$

où n est le nombre de réplique phonique, $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie du phonon qui vaut 72 meV (ou 580 cm^{-1}) et ΔE_{th} est la contribution due à l'agitation thermique ($kT/2$). Ces écarts entre les pics observés sont bien en accord avec les valeurs obtenues par ce modèle ($n=1$, $\Delta E=59,5\text{ meV}$; $n=2$, $\Delta E=131,5\text{ meV}$; $n=3$, $\Delta E=203,5\text{ meV}$). Concernant les terres rares, la présence de l'émission de l'euporium est en effet plus présente par la méthode CTA que par la méthode RTA. D'autre part, pour ce qui est de l'émission du terbium, que les films soient recuits par la méthode CTA ou RTA, le résultat est identique : le terbium n'émet pas ou sa luminescence est trop faible pour être détectée. Ceci dit, la luminescence de l'euporium est bien détectée mais cependant, en comparaison avec l'émission de la matrice, l'émission de l'euporium reste faible. Majoritairement, c'est la luminescence non désirée dans l'UV qui domine le spectre de photoluminescence.

Dans ce qui suit, nous allons procéder à des mesures de photoluminescence d'excitation à 545 et à 615 nm pour vérifier par quels mécanismes possibles, nous pouvons obtenir la luminescence du terbium et de l'euporium.

5.4.2 Spectres de PLE

Afin de mieux comprendre les différents mécanismes de transfert, nous avons acquis les spectres de photoluminescence d'excitation à la longueur d'onde d'émission du terbium (545 nm) pour chaque film déposé avec les deux DP_{RF} et recuits suivant les deux types de traitements thermiques (CTA ou RTA) avec des températures de 973, 1173 et 1373 K.

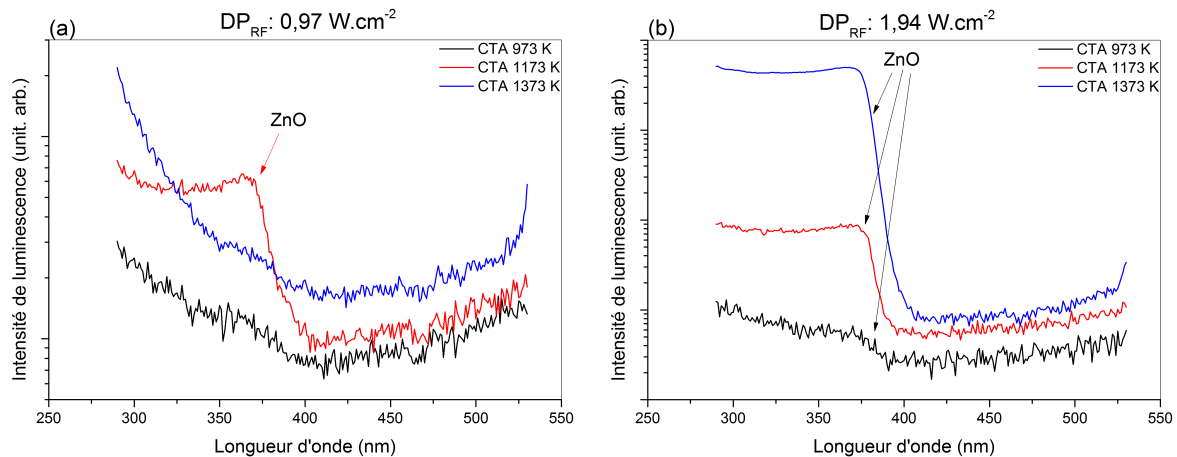


Figure 5.16: Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 545 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et 1,94 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement CTA à différentes températures.

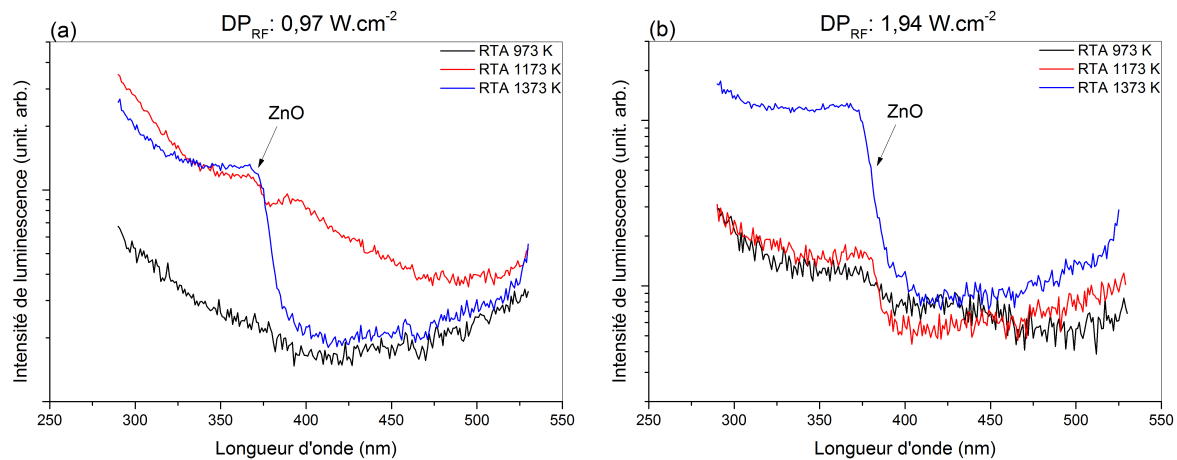


Figure 5.17: Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 545 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et 1,94 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement RTA à différentes températures.

Sur les spectres de photoluminescence d'excitation montrés sur les Figures 5.16 et 5.17 nous remarquons que la luminescence émise à 545 nm est d'origine matricielle. En effet, dans le domaine de l'UV, nous observons sur les spectres des paliers qui commencent à partir d'une longueur d'onde de 400 nm et diminuent vers les plus courtes. Ce palier ressemble assez fidèlement aux courbes d'absorption des films de ZnO. La luminescence matricielle (excitonique ou via les défauts) est proportionnelle au nombre d'électrons excités par une source lumineuse ou électrique. Dans notre cas, la luminescence émise à 545 nm est produite à partir de niveaux d'énergie correspondant à des défauts du ZnO et le terbium n'apporte aucune contribution. Nous pouvons donc considérer que le terbium est majoritairement optiquement inactif. Toutefois, dans les cas où le terbium apparaît, même faiblement (excitation résonnante à 270 nm Figure 5.12), le spectre de PLE ne présente pas de signature d'excitation de la matrice vers la terre rare (absence ou marche faiblement haute). L'émission du terbium ne peut donc être obtenue que par une excitation résonnante.

Les Figures 5.18 et 5.19 représentent les spectres de PLE équivalents mais pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm.

Premièrement, pour tous les films recuits à 973 K, les spectres de PLE présentent des allures proches de celles trouvées pour le terbium. Ceci laisse à penser que seuls les défauts du ZnO émettent. Pour des températures de recuit de 1173 K et au-delà, l'euprium émet et ceci se vérifie notamment par l'apparition de pics situés à 395 et 465 nm. Ces pics correspondent aux transitions $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ et $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$. Il y a un fait intéressant qui s'observe sur certains spectres de PLE et plus particulièrement ceux des films déposés à $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuits à 1173 K par

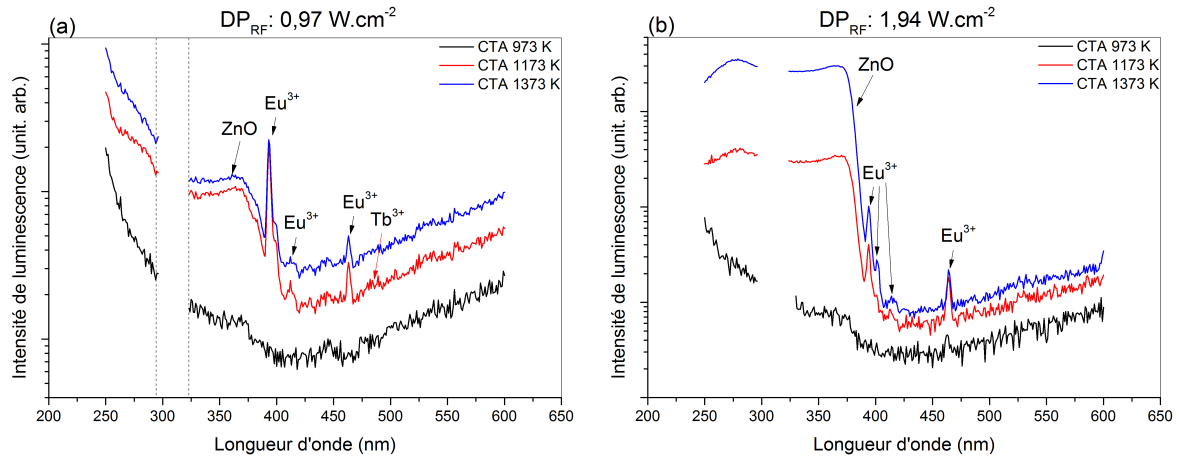


Figure 5.18: Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et 1,94 W.cm^{-2} (b) et recuits par un traitement CTA à différentes températures.

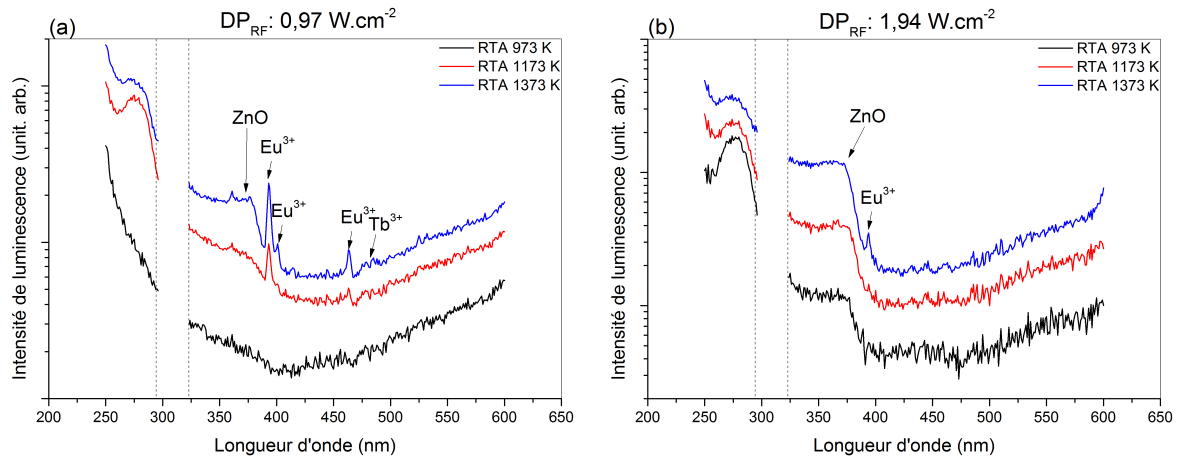


Figure 5.19: Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et 1,94 W.cm^{-2} (b) et recuits par un traitement RTA à différentes températures.

la méthode CTA et un autre recuit par la méthode RTA à 1373 K. Sur ces deux spectres de PLE, nous remarquons un pic qui ne provient pas de l'euprimum mais bien du terbium. Ce pic est situé à 488 nm et il est lié à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Ceci révèle que la luminescence de l'euprimum peut être obtenue via le terbium par un mécanisme de transfert d'énergie. Précisons encore que la présence de pics du terbium sur un spectre de PLE à 615 nm, n'est visible que lorsque le terbium est optiquement actif. Cette condition est vérifiée car quand l'émission du terbium est visible sur un spectre de photoluminescence, alors le transfert d'énergie est possible. Nous pouvons ajouter que le rapport entre les concentrations en terres rares influe

aussi sur la présence de ce mécanisme. En effet, ce mécanisme de transfert n'est visible que si l'euporium est majoritaire par rapport au terbium.

5.4.3 Mécanismes de transfert d'énergie

Le mécanisme de transfert d'énergie qui permet d'améliorer la luminescence de l'euporium est décrit par la Figure 5.20.

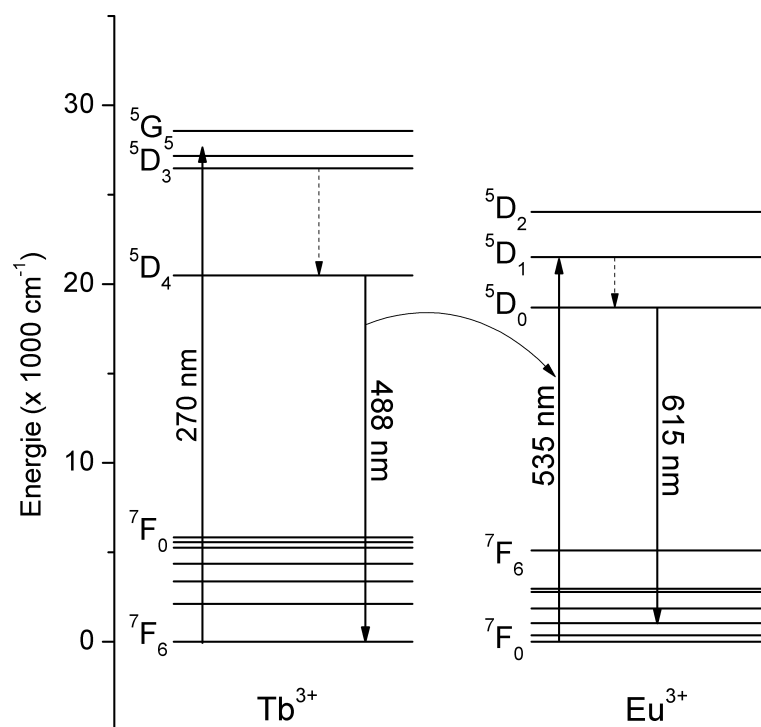


Figure 5.20: Schéma montrant le mécanisme de transfert entre le terbium et l'euporium.

Schématiquement, lorsque le film est excité au delà du gap du ZnO, le terbium se trouve aussi excité par résonance et change de configuration électronique passant de l'état fondamental 7F_6 vers la configuration excitée 5D_3 . Par des mécanismes non-radiatifs, le cortège électronique se réorganise vers l'état 5D_4 . A la suite de cet événement, l'ion Tb^{3+} va revenir vers son état fondamental en transférant son énergie vers l'ion Eu^{3+} dont la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a une énergie voisine. A partir de ce niveau, l'ion euporium se désexcite par des mécanismes non-radiatifs vers le niveau 5D_0 . Enfin, la luminescence est produite à partir du niveau 5D_0 vers les niveaux 7F_J ($J=0$ à 6). Seulement, il aurait été aisé de montrer ce transfert et même de calculer son rendement par les mesures de temps de vie. Cependant, les intensités détectées sont malheureusement trop faibles pour pouvoir obtenir une mesure de temps de vie précise.

5.4.4 Conclusion

Les mesures de photoluminescence ont permis de montrer que l'euporium comme le terbium sont optiquement actifs à partir d'une source lumineuse dans le ZnO. Le traitement thermique de type RTA n'est pas intéressant car il offre des perspectives médiocres en terme d'intensité d'émission. Cela est également le cas pour une densité de puissance élevée ($1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ces faibles intensités s'expliquent probablement par la présence conséquente de défauts non radiatifs. Les contributions optimales offrant la possibilité d'obtenir les émissions des deux terres rares sont une faible valeur de DP_{RF} ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et un traitement CTA à 1373 K. Concernant les mécanismes de transfert, nous avons établi un transfert d'énergie entre la matrice et l'euporium puis un mécanisme de transfert entre le terbium et l'euporium. Ce dernier explique les faibles rendements d'émission du terbium.

5.5 Propriétés électriques des films de ZnO:Eu,Tb

Les conductivités électriques des films ZnO:Eu,Tb ont été obtenues par le méthode des «quatre pointes». Leurs variations (en échelle logarithmique) en fonction de T_A pour les deux valeurs de DP_{RF} et les deux types de recuits sont présentées sur la Figure 5.21.

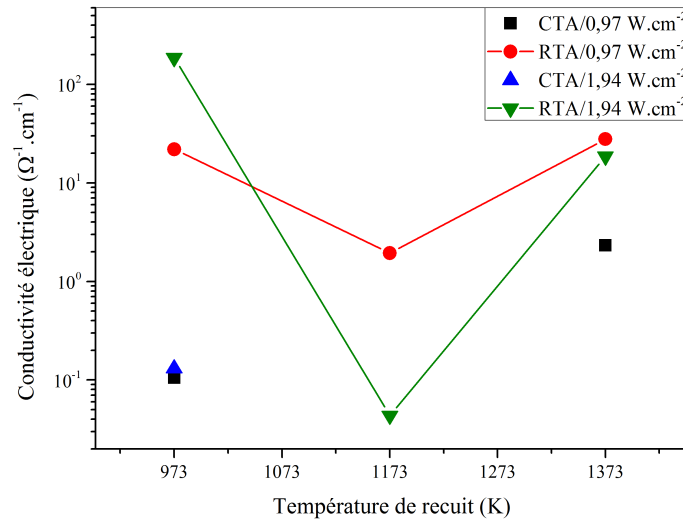


Figure 5.21: Conductivités électriques des films de ZnO:Eu,Tb en fonction de la température de recuit pour les deux valeurs de DP_{RF} et les deux types de recuit (CTA et RTA).

Les valeurs sont sur plusieurs ordres de grandeur (de 10^{-1} à $10^2 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Nous précisons que certains films possédaient des conductivités si basses qu'il n'était pas possible de les mesurer. Les films qui présentent cette faible conductivité ont été recuits par un traitement CTA.

Les valeurs obtenues pour les films sont comprises entre $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (à $T_A = 973 \text{ K}$) et $2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (à $T_A = 1373 \text{ K}$).

Concernant les recuits RTA, les variations de la conductivité en fonction de T_A présentent un minimum à 1173 K ($\sigma = 2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une $DP_{RF} = 0,97 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ et de $4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une $DP_{RF} = 1,94 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$). Pour les valeurs de $T_A = 973 \text{ K}$ et 1373 K , les valeurs de conductivités sont supérieures et peuvent atteindre $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Le fait que certains films aient des conductivités électriques non mesurables provient du fait que le film s'est décollé du substrat par endroit. Ces zones vides forment des barrières qui limitent fortement la conductivité du film. En conclusion, nous pouvons dire que globalement les propriétés électriques sont assez décevantes. Cependant, elles semblent meilleures pour des films recuits par la méthode RTA et pour une forte densité de puissance ($1,94 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$).

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des propriétés chimiques, structurales, optiques et électriques des films de ZnO:Eu,Tb soumis à des conditions de recuit extrêmes. Des recuits à des températures de l'ordre de 1173 K sont des traitements à ne pas tenter si l'on souhaite garder un film de bonne tenue mécanique et qui ne réagit pas avec le substrat de silicium. Cette température donne lieu à la formation de nouvelles phases comme des oxydes de terres rares et de la willémitte. Nous avons déterminé les conditions optimales pour la luminescence de deux terres rares. Ces conditions sont une densité de puissance faible ($0,97 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) et un recuit CTA à une température de 1373 K . Par ailleurs, les meilleures conductivités électriques ont été mesurées pour un recuit RTA pour une température de 973 K avec une densité de puissance de $1,94 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nous faisons à nouveau le constat de l'incompatibilité de ces conditions pour obtenir à la fois une intensité conséquente des deux terres rares et une conductivité électrique exploitable pour un dispositif électroluminescent. Enfin, cette étude nous a permis de confirmer un mécanisme de transfert d'énergie entre le terbium et l'euporium dans ZnO qui permet l'amélioration du rendement de luminescence de ce dernier.

Bibliographie

- [1] T. Kim Anh, T. Ngoc, P. Thu Nga, V. T. Bitch, P. Long and W. Stręk, *Energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} in Y_2O_3 crystals*, Journal of Luminescence **39** (1988) (4), pp. 215–221

- [2] Y. Gao, C. Shi and Y. Wu, *Luminescence properties of SrB_4O_7 : Eu, Tb phosphors*, Materials Research Bulletin **31** (1996) (5), pp. 439–444
- [3] Y. Gao and C. Shi, *Electron Transfer between Eu^{3+} and Tb^{3+} in BaB_4O_7 Matrix*, Journal of Solid State Chemistry **122** (1996) (2), pp. 436–438
- [4] L. S. Dake, D. R. Baer and J. M. Zachara, *Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment*, Surf. Interface Anal. **14** (1989) (1-2), pp. 71–75
- [5] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* (CRC press, 2004)
- [6] X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, G. Lu and W. Ge, *Formation mechanism of Zn_2SiO_4 crystal and amorphous SiO_2 in ZnO/Si system*, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (2003) (40), p. L607
- [7] N. Morimoto, Y. Nakajima, S. Syono, S. Akimoto and Y. Matsui, *Crystal structure of pyroxene-type ZnSiO_3 and $\text{ZnMgSi}_2\text{O}_6$* , Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry **31** (1975) (4), pp. 1041–1049
- [8] C. Panatarani, I. Wuled Lenggoro and K. Okuyama, *The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu^{2+} and Eu^{3+} ions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **65** (2004) (11), pp. 1843–1847
- [9] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun and C.-H. Yan, *Efficient Energy Transfer in Monodisperse Eu-Doped ZnO Nanocrystals Synthesized from Metal Acetylacetonates in High-Boiling Solvents*, The Journal of Physical Chemistry C **112** (2008) (32), pp. 12234–12241
- [10] W. Zachariasen, *The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium*, Norsk Geologisk Tidsskrift **9** (1927), p. 310
- [11] U. Choppali and B. P. Gorman, *Effect of annealing on room temperature photoluminescence of polymeric precursor derived ZnO thin films on sapphire substrates*, Optical Materials **31** (2008) (2), pp. 143–148
- [12] S. Chakraborty and P. Kumbhakar, *Observation of exciton–phonon coupling and enhanced photoluminescence emission in ZnO nanotwins synthesized by a simple wet chemical approach*, Materials Letters **100** (2013), pp. 40–43

Étude des films de ZnO dopé au cobalt

Jusqu'à maintenant, nous avons tenté d'optimiser la luminescence de l'euporium des films de ZnO:Eu par des traitements thermiques et en codopant avec du terbium. Dans le premier cas, les traitements thermiques intenses entraînent la diminution de l'efficacité de luminescence du dopant tandis que la conductivité électrique s'en trouve augmentée. Ce paradoxe rend le film de ZnO:Eu peu exploitable pour un dispositif électroluminescent. Dans le second cas, le mécanisme de transfert mis en évidence entre le terbium et l'euporium permet d'obtenir une luminescence de cette dernière plus importante mais cette amélioration reste perfectible. Toutes ces contraintes nous ont incités à choisir un autre dopant ayant les mêmes caractéristiques d'émission que l'euporium (luminescence dans le rouge). Le cobalt est un candidat potentiel pour le remplacement de l'euporium comme phosphore rouge. Outre cette luminescence, il possède des qualités telles que son coût faible et sa taille proche de celle du zinc.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques résultats traitant de l'influence de la durée de recuit RTA à 973 K sur les propriétés chimiques, structurales, optiques et électriques sur les films de ZnO:Co. D'autres études ont été menées mais nous relatons ici, l'étude la plus intéressante en terme de luminescence.

6.1 Paramètres de dépôt

Dans cette étude, les films de ZnO:Co ont été élaborés avec une $DP_{RF} = 0,64 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette densité de puissance est plus faible que toutes celles présentées jusqu'à maintenant car l'idée initiale était d'obtenir un film dont la qualité cristalline est la meilleure possible dans l'optique d'acquies une meilleure conductivité électrique. A l'image de ce qui a été obtenu avec l'euporium (forte luminescence pour des valeurs de T_S faibles), nous avons choisi une température de substrat de 373 K. Cette température est la plus faible que l'on puisse obtenir lors du dépôt limitant ainsi les phénomènes de diffusion du dopant notamment vers l'interface film/substrat. Le plasma est toujours composé d'argon et la pression dans l'enceinte est toujours fixée à 1,5 Pa sous un flux de 2 sccm. L'épaisseur des films est fixée à 600 nm pour un temps de dépôt de

3 h (cinétique de dépôt de $3,5 \text{ nm.min}^{-1}$). Quelques films d'une épaisseur de 200 nm ont été fabriqués pour les expériences de RBS (58 min pour le temps de dépôt). Les films ont été recuits par un traitement thermique de type RTA durant plusieurs temps de recuit (t_{recuit}) de 5, 30, 60 et 300 s à 973 K. Le recuit rapide a été privilégié par rapport au recuit CTA puisqu'il atténue en théorie la diffusion des espèces. Le nombre de pastilles de monoxyde de cobalt déposées sur la cible est de 6. Ce nombre est plus faible qu'avec l'euprimum ($14 \text{ pastilles d'Eu}_2\text{O}_3$) car le cobalt est moins «lourd». Par conséquent, l'efficacité de pulvérisation en devient plus élevée. Pour obtenir un taux de dopage équivalent à celui obtenu avec l'euprimum, nous avons déterminé le nombre de pastilles à déposer avec le rapport entre les masses de l'euprimum du cobalt (rapport égal à 2,5).

6.2 Analyses chimiques par RBS des films de ZnO:Co

Les analyses RBS ont été effectuées sur les films non recuits et recuits. En partant des spectres RBS de la Figure 6.1, nous pouvons déterminer le taux de dopage, la répartition du dopant et la stœchiométrie du film de ZnO:Co.

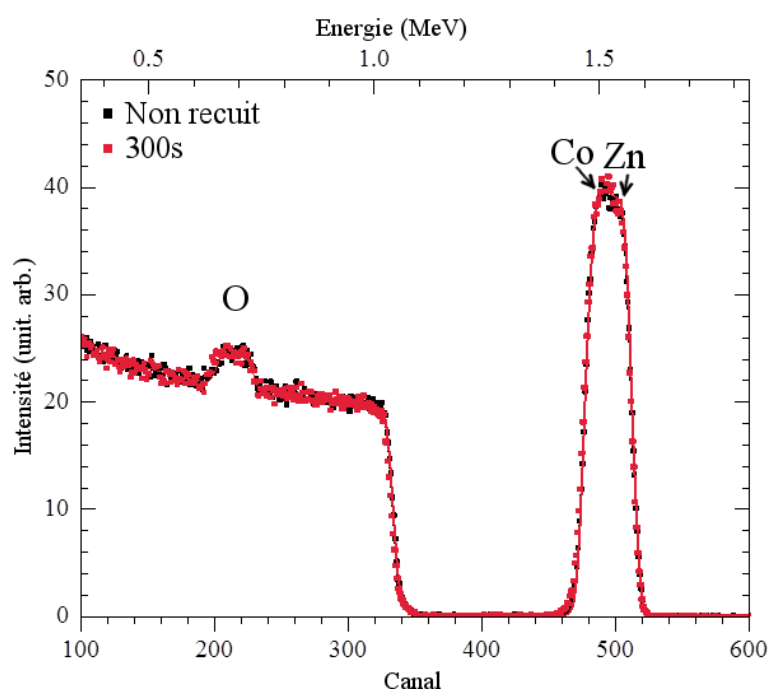


Figure 6.1: Spectres RBS pour un film de ZnO:Co non recuit (noir) et un film recuit à 973 K durant 300 s (rouge).

Les films de ZnO:Co présentent une certaine homogénéité sur toute l'épaisseur du film. Le

taux de dopage en cobalt mesuré est de 1 at%. La teneur en atomes de zinc et d'oxygène sont respectivement de 50 et 49 at%. Nous constatons une sous stœchiométrie en oxygène par rapport au zinc qui, en comparaison avec le dopage à l'euporium, est plus importante. Nous avons vu que la stœchiométrie du film de ZnO:Eu est en lien avec la teneur en dopant. Pour un même taux de dopage (1 at%), l'euporium apporte plus d'oxygène que le cobalt. Ce faible apport en oxygène par le cobalt s'explique par le fait que les pastilles de monoxyde de cobalt sont moins pourvues en oxygène (un atome d'oxygène pour un atome de cobalt) que celles d'oxyde d'euporium (3/2 d'atome d'oxygène pour un atome d'euporium).

6.3 Analyses structurales des films de ZnO:Co

6.3.1 Diffraction des rayons X

Sur la Figure 6.2, nous avons les diagrammes de diffraction montrant les pics (002) des films du ZnO:Co pour le film non recuit et ceux ayant subi les recuits RTA.

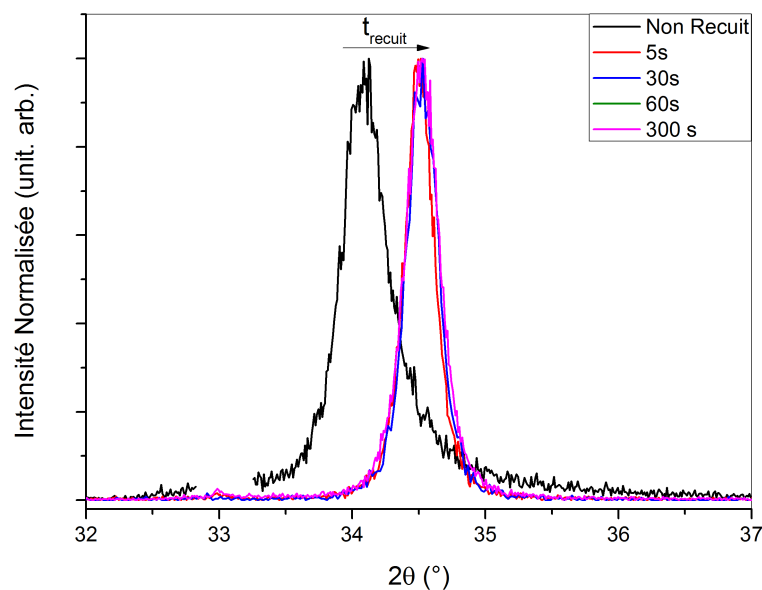


Figure 6.2: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons non recuits et recuits à 973 K par RTA durant les périodes t_{recuit} de 5, 30, 60 et 300 s.

Les diagrammes ne montrent que le pic (002) du ZnO indiquant qu'aucune autre phase cristallisée ne se forme suite aux traitements thermiques. Nous notons que la position du pic (002) n'est pas constante. Pour le film non recuit, le pic est situé à $34,06^\circ$ tandis que pour les films recuits, le pic (002) est situé à $34,51^\circ$ quelle que soit la valeur de t_{recuit} . Aussi, l'allure du

pic est asymétrique pour le film non recuit alors qu'il est totalement symétrique pour les films recuits. Ce caractère symétrique a déjà été observé dans le chapitre 4.

A partir de ces diagrammes de diffraction, nous pouvons remonter au paramètre de maille c et à la taille moyenne des grains par la relation de Scherrer. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.3.

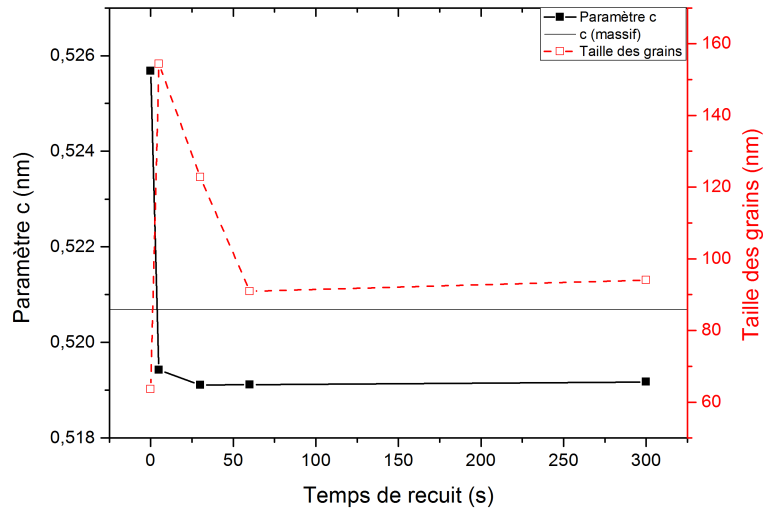


Figure 6.3: Paramètres de maille c et tailles moyennes des grains à partir de la largeur à mi-hauteur calculés à partir de la position du pic (002) du ZnO en fonction de t_{recuit} .

La Figure 6.3 montre un paramètre de maille c qui diminue fortement entre un film non recuit (0,526 nm) et un film recuit à 973 K pendant 5 s (0,519 nm). La durée de recuit ne change pas fondamentalement le paramètre de maille c qui conserve la valeur de 0,519 nm jusqu'à $t_{recuit} = 300$ s. De plus, pour le film non recuit, la déformation de la maille de ZnO est positive (dilatation de la maille) alors que pour les films recuits, elle est négative (compression). Le recuit agit de manière significative sur la taille moyenne des grains. Effectivement, pour le film non recuit, la taille moyenne est estimée à 60 nm. A $t_{recuit} = 5$ s, la taille moyenne des grains est multipliée par un facteur 2,5 (60 à 150 nm). Ce n'est qu'à partir de $t_{recuit} = 60$ s que celle-ci stagne vers une valeur de 90 nm. Cette valeur constante de la taille des grains au-delà de $t_{recuit} = 60$ s est conjointe à une valeur du paramètre c fixe.

6.3.2 Microscopie électronique en transmission

Pour l'observation des films par microscopie électronique en transmission, nous avons choisi le film non recuit et celui recuit durant $t_{recuit} = 300$ s.

La Figure 6.4 représente les images en microscopie électronique en mode «champ sombre» des films de ZnO:Co. La structure des films reste toujours de type colonnaire dont les colonnes sont orientées suivant la direction [001]. La largeur de ces colonnes augmente avec le recuit (de 50 à 100 nm). Ces valeurs sont en accord avec ce qui a été obtenu avec les diagrammes de diffraction des rayons X. D'autre part, nous constatons une meilleure définition des contrastes et une délimitation plus nette des colonnes pour le film recuit, témoignant d'une structure apparemment plus ordonnée après recuit.

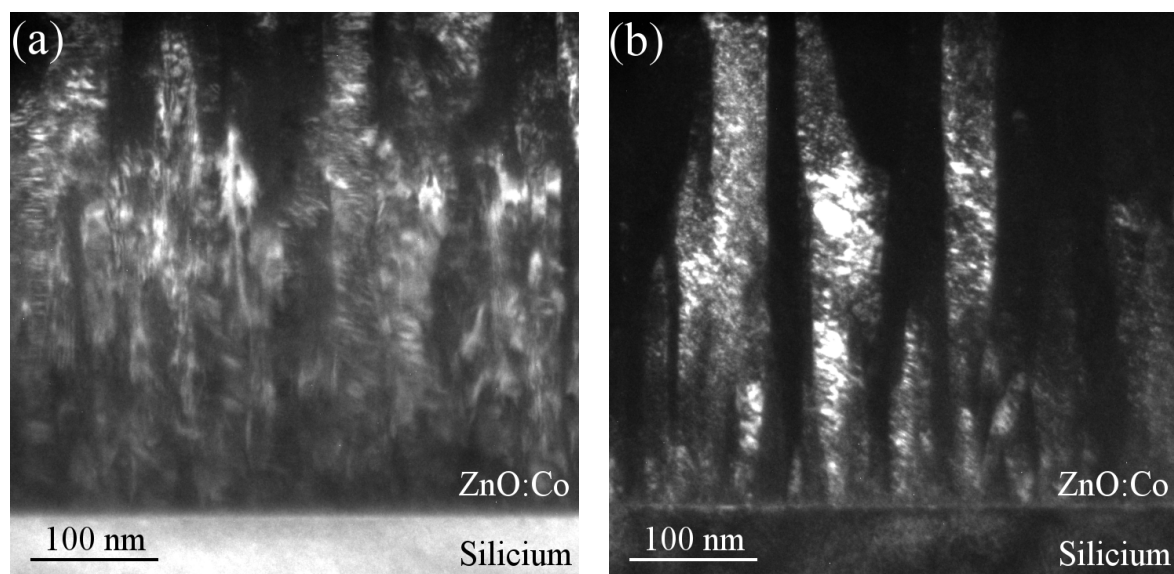


Figure 6.4: Images en mode champ sombre des films de ZnO:Co non recuit (a) et recuit à 973 K durant 300 s (b).

Les images de microscopie électronique en transmission haute résolution de la Figure 6.5 confirment bien le fait que le film non recuit et qui a été élaboré à une faible valeur de T_S (373 K), possède une structure comportant peu de phase amorphe conformément à ce qui a été montré auparavant pour les films de ZnO:Eu. Le film de ZnO:Co recuit ne laisse pas apparaître de nouvelle phase à l'interface film/substrat. Cela signifie que le dopant n'a pas diffusé outre mesure pour former un oxyde de cobalt dans cette région comme pour les terres rares. De plus, aucune ségrégation de cobalt à l'interface film/substrat n'a été détectée par EDX.

Sur les Figures 6.6a et 6.6b, nous avons les clichés de diffraction électronique des deux films. Nous observons que la distribution angulaire de la direction [001] des colonnes passe de 40° pour le film non recuit à 30° pour le film recuit. Ce résultat va dans le sens d'une amélioration de la texturation (002) du film avec le recuit.

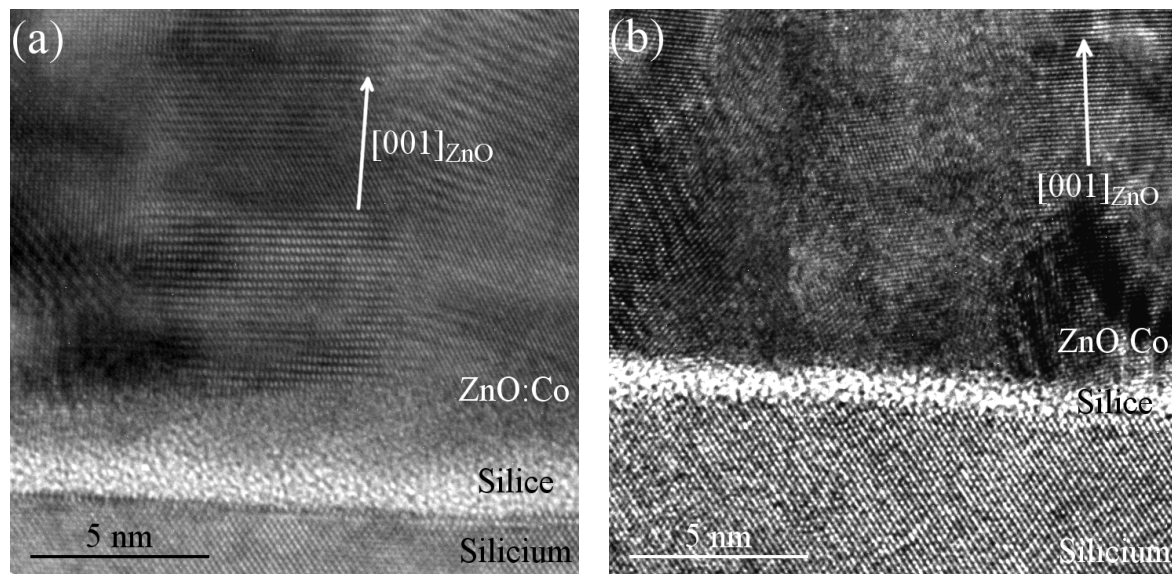


Figure 6.5: Images de microscopie électronique en transmission haute résolution représentant l'interface des films de ZnO:Co non recuit (a) et recuit à 973 K par RTA durant 300 s (b).

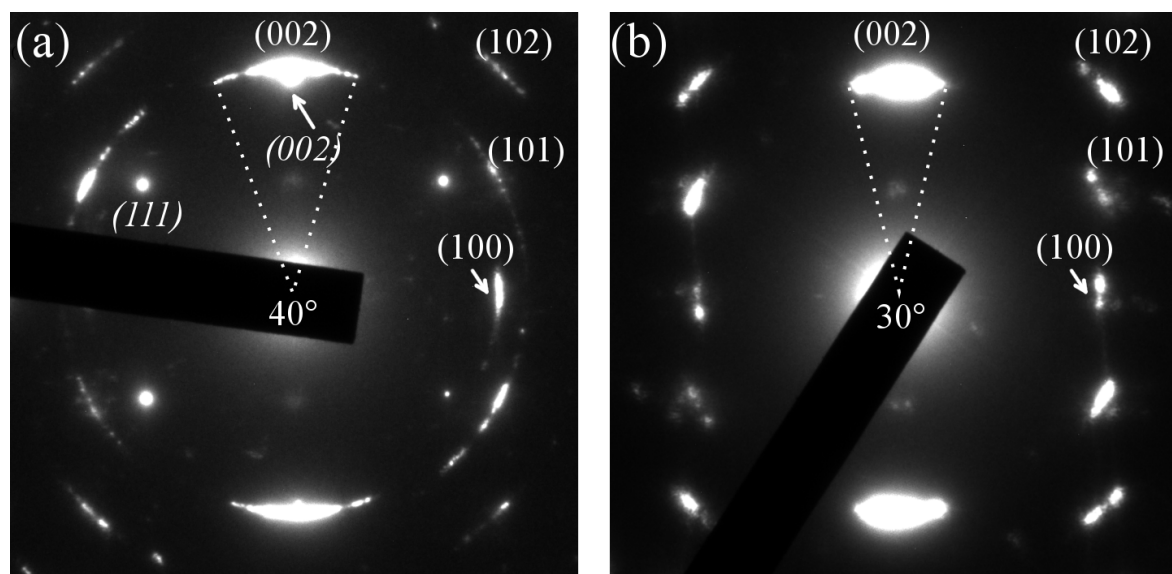


Figure 6.6: Clichés de diffraction électronique correspondant aux films non recuit (a) et recuit à 973 K durant 300 s (b). Les tâches indiquées en italique proviennent du substrat de silicium et en texte normal, de la matrice de ZnO.

6.3.3 Conclusion

Les analyses chimiques ont montré que nous avons un taux de dopage en cobalt d'environ 1%. Cette concentration reste homogène sur toute l'épaisseur du film même après un recuit

RTA à 973 K pendant 300 s. Les films présentent une texturation (002) qui tend à s'améliorer avec le recuit. La taille moyenne des grains augmente beaucoup après un recuit de 5 s (60 à 150 nm) puis diminue pour des durées plus longues (90 nm pour $t_{\text{recuit}} = 300$ s). Alors que le film non recuit a un paramètre c supérieur à celui du ZnO, tous les films traités thermiquement (même pour $t_{\text{recuit}} = 5$ s) ont un paramètre c inférieur à celui du ZnO. Ce résultat contraste par rapport aux évolutions du paramètre c par un dopage de la matrice à l'euprécium qui conserve des valeurs supérieures à la valeur du ZnO après des traitements thermiques. Ce résultat est très certainement en rapport avec les différentes tailles des ions d'euprécium et de cobalt.

6.4 Propriétés optiques des films de ZnO:Co

6.4.1 Propriétés optiques intrinsèques

Les propriétés optiques intrinsèques des films de ZnO:Co ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique. Le modèle de dispersion utilisé pour la simulation est le modèle «triple new amorphous». Ce modèle est similaire au modèle «double new amorphous» sauf que le nombre d'oscillateur est de 3.

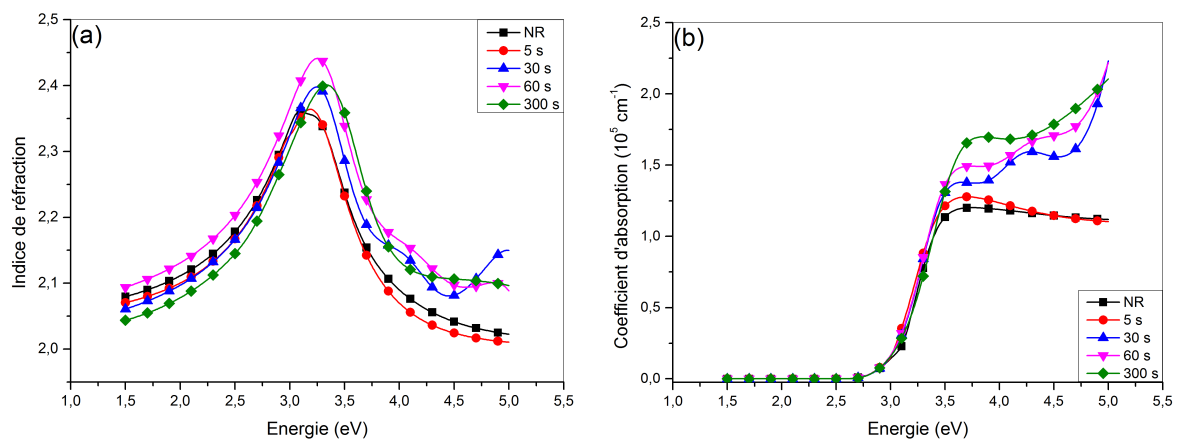


Figure 6.7: Indices de réfraction (a) et coefficients d'absorption (b) des films de ZnO:Co non recuit et recuit à 973 K durant 5, 30, 60 et 300 s.

Sur la Figure 6.7a, nous avons représenté l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon. Comme pour les précédentes études, l'allure de chaque courbe est très proche de celle du ZnO massif. L'indice de réfraction reste assez stable avec t_{recuit} même si le maximum de l'indice de réfraction se décale très légèrement vers les plus hautes énergies. La Figure 6.7b est un tracé des coefficients d'absorption avec l'énergie du photon pour tous les films. Ce

coefficient d'absorption est faible dans le domaine du visible. Dans le domaine de l'UV, il varie de manière croissante avec t_{recuit} . Entre le film non recuit et le film recuit durant 300 s, le coefficient d'absorption croît quasiment d'un facteur 2. Nous savons que ce paramètre est proportionnel à la densité d'états présents dans la bande de conduction et la bande de valence. Le fait de doper la matrice en cobalt confirme bien l'apparition de nouveaux états dans ces bandes. A partir de ce même coefficient d'absorption, nous pouvons déterminer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

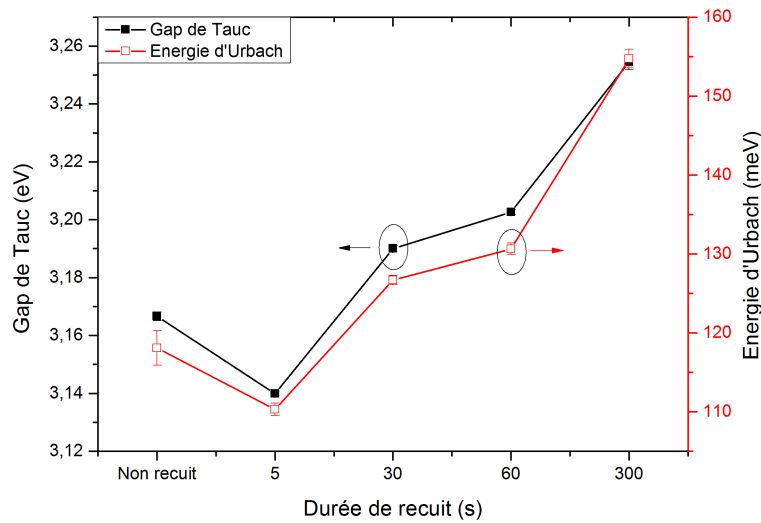


Figure 6.8: Évolutions du gap optique (noir) et de l'énergie d'Urbach (rouge) avec la durée de recuit à 973 K.

La Figure 6.8 est une représentation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de la durée de recuit. Le gap optique, calculé à partir du tracé de Tauc diminue de 3,16 à 3,14 eV après un recuit de 5 s. Pour des valeurs supérieures de t_{recuit} , le gap augmente continuellement pour atteindre la valeur de 3,25 eV à $t_{recuit}=300$ s. Nous insistons sur le fait que ces valeurs de gap optique sont très en deçà de la valeur de référence du ZnO (3,37 eV). Avant, nous avons vu qu'un dopage à l'euprimum a tendance à élever le gap par l'effet Burstein-Moss. Cependant, dans le cas du cobalt, nous observons la tendance inverse. Cette diminution est due à un couplage entre des états délocalisés du ZnO et des états localisés de l'ion Co^{2+} par un mécanisme d'échange entre ces états [1].

Concernant l'énergie d'Urbach, toutes les valeurs sont supérieures à celle de la matrice ZnO non dopé (environ 100 meV). Son évolution ressemble à celle du gap optique mais les origines de cette évolution sont différentes. Ici, le recuit à $t_{recuit}=5$ s entraîne la diminution de l'énergie d'Urbach de 118 meV à 110 meV. Cette diminution nous conforte dans l'idée que la structure est

mieux ordonnée suite à ce recuit le plus court (taille moyenne des grains de 150 nm). Toutefois, les recuits plus longs entraînent une croissance continue de l'énergie d'Urbach de 110 meV à 154 meV. Ces données optiques confirment une présence de défauts plus prononcée. Ces défauts sont probablement les joints de grains dont la densité a augmenté puisque la taille moyenne des grains diminue avec t_{recuit} . Cela dit, une augmentation des défauts ponctuels dans ZnO:Co n'est pas à exclure. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour étudier cet aspect.

6.4.2 Propriétés de luminescence des films de ZnO:Co

6.4.2.1 Spectres de photoluminescence à $\lambda_{exc} = 270$ nm

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à la longueur d'onde d'excitation de 270 nm. Cette longueur d'onde permet principalement l'excitation de la matrice tout en étant hors résonance avec le dopant. Le but de cette mesure est de découvrir si un mécanisme de transfert d'énergie existe entre la matrice et le cobalt.

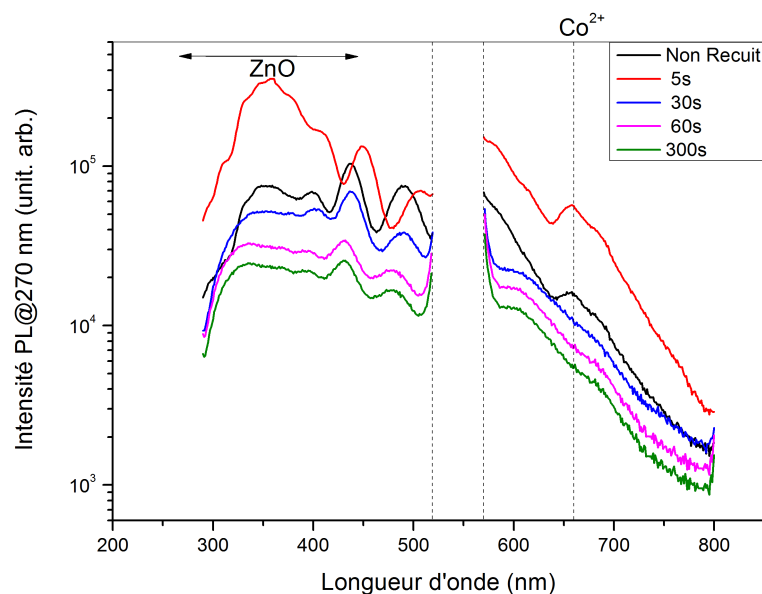


Figure 6.9: Spectres de photoluminescence (échelle logarithmique) obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour tous les films (non recuit et recuits avec différentes valeurs de t_{recuit}).

Les spectres de photoluminescence pour tous les films sont reportés sur la Figure 6.9. Ces spectres ont été traités par la correction exposée au chapitre 2, qui tient compte de l'absorption de l'excitation incidente et de la luminescence produite par le film. Sur ces spectres, nous devons

mentionner l'existence d'un phénomène d'interférences de type Fabry-Pérot particulièrement marqué sur la gamme spectrale du visible du spectre correspondant à $t_{recuit} = 5$ s (courbe rouge). Ces interférences sont compatibles avec une épaisseur de film de 600 nm. Elles perturbent l'interprétation mais restent faibles dans le domaine des longueurs d'onde d'émission du cobalt (600-720 nm).

Les spectres de la Figure 6.9 montrent la présence de l'émission de la matrice de ZnO entre 300 et 500 nm. Elle demeure importante dans le cas des films recuits. Aussi, vers 660 nm, nous avons une bande d'émission qui correspond à la transition ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ du cobalt Co^{2+} . Le cobalt est donc bien optiquement actif dans la matrice de ZnO. Hormis pour le temps de recuit $t_{recuit} = 5$ s, la luminescence totale du film diminue avec la durée de recuit. Ceci est aussi vrai pour la luminescence du cobalt. De plus, nous avons mis en évidence par l'évolution des propriétés optiques intrinsèques que le recuit RTA à 973 K et pour des valeurs de t_{recuit} supérieures à 5 s, génère des films comportant davantage de défauts (étendus et ponctuels). Il en résulte une diminution de l'intensité lumineuse émise par l'ion Co^{2+} pour des recuits RTA de plus «longues» durées. Le fait d'observer une émission du cobalt en excitant la matrice à 270 nm (hors résonance avec le dopant) suggère un transfert d'énergie de la matrice vers le cobalt.

6.4.2.2 Spectres de PLE à 660 nm

La luminescence du cobalt a été produite à partir d'une longueur d'onde d'excitation (270 nm) qui est seulement en résonance avec la matrice et non avec le dopant. Grâce aux spectres de PLE, nous pouvons déterminer quels sont les canaux qui donnent lieu à la luminescence du cobalt.

L'ensemble des spectres de PLE est reporté sur la Figure 6.10 pour toutes les valeurs de t_{recuit} . L'allure générale des spectres pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm est semblable à celle des films de ZnO:Eu. Par un raisonnement analogue à celui exposé pour le système ZnO:Eu, on peut affirmer que la luminescence du cobalt peut se faire par l'intermédiaire de la matrice par un mécanisme de transfert d'énergie. Nous avons marqué par des lignes discontinues sur les spectres de PLE, la position de divers pics liés à des transitions de l'ion Co^{2+} . Ces émissions montrent bien que le cobalt peut être excité de manière résonnante. Ces pics sont situés à 448 (${}^2E({}^2H) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$), 495 (${}^4T_1({}^2P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$), 564 (${}^2A_1({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$) et 610 nm (${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$). A la différence des trois autres pics, le premier de ces pics (448 nm) voit son intensité varier avec t_{recuit} . En effet, sur la Figure 6.10, nous avons agrandi cette partie du spectre et nous remarquons que l'intensité de ce pic diminue au fur et à mesure que le temps

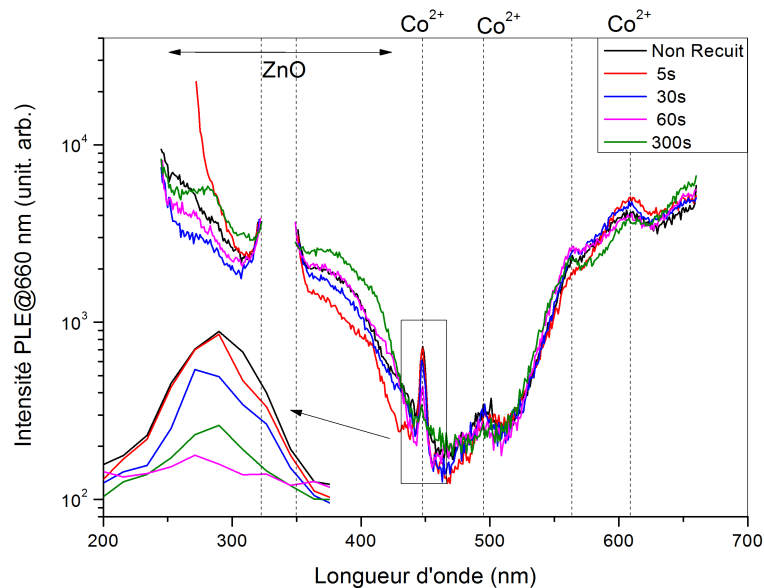


Figure 6.10: Spectres de photoluminescence d'excitation (échelle logarithmique) obtenus à une longueur d'onde d'émission de 660 nm pour tous les films (non recuit et recuits pour différentes valeurs de t_{recuit}).

de recuit augmente. Cette baisse d'intensité de la signature de Co^{2+} pourrait s'expliquer par la présence plus prononcée de défauts (densité de joints de grains plus importante avec la diminution de la taille moyenne des grains) et probablement par un début de ségrégation du dopant vers ces défauts étendus lorsque t_{recuit} augmente.

6.4.3 Conclusion sur les propriétés optiques

Les mesures d'ellipsométrie ont montré que l'indice de réfraction des films de ZnO:Co varie très peu avec t_{recuit} . Le coefficient d'absorption a une allure proche de celle du ZnO massif mais le gap optique se trouve être en deçà de la valeur de référence du ZnO (3,37 eV). Ces valeurs de gap optique inférieures proviennent d'interactions d'échange d'électrons entre les états délocalisés du ZnO et les états de l'ion Co^{2+} . Aussi, l'augmentation du gap optique et de l'énergie d'Urbach suggère une densité de défauts croissante avec t_{recuit} . Il se trouve qu'en fonction de t_{recuit} , l'énergie d'Urbach augmente pour des valeurs de t_{recuit} supérieures à 5 s. L'efficacité maximale de luminescence est obtenue pour des films recuits pendant un temps très court ($t_{recuit} = 5$ s). Au delà, le cobalt luminesce de moins en moins. Une excitation optique à 270 nm et la luminescence du cobalt mise en évidence par PLE (660 nm) montrent que le cobalt est optiquement actif dans ZnO:Co. De plus, il existe un mécanisme de transfert entre

la matrice et le cobalt. Enfin, pour des valeurs de t_{recuit} croissantes (supérieures à 5 s), nous avons observé l'atténuation de l'intensité du pic caractéristique du cobalt situé à 448 nm. Cette réduction de l'intensité pourrait correspondre à une augmentation de la densité de défauts et/ou un début de ségrégation du dopant qui génère des défauts ponctuels.

6.5 Propriétés électriques des films de ZnO:Co

Les valeurs de conductivité électriques ont été obtenues pour tous les films produits dans le cadre de cette étude. Les conductivités ont été déterminées par la méthode des «quatre pointes» et par le biais des caractéristiques courant-tension.

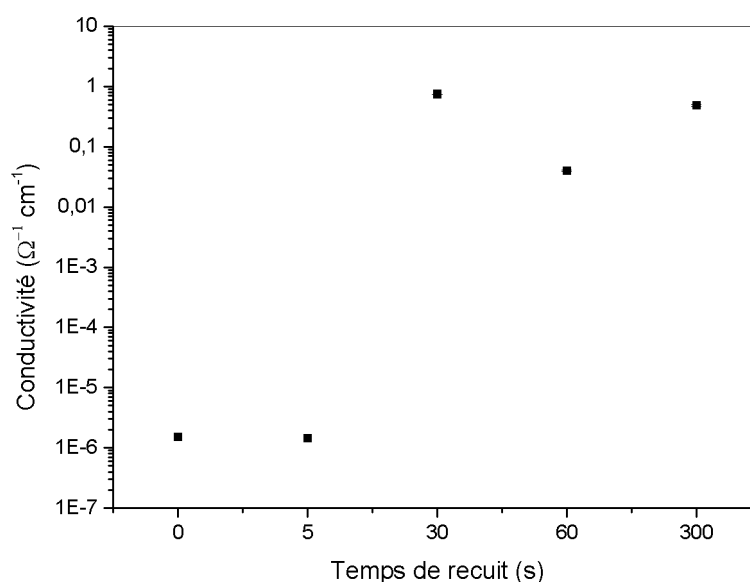


Figure 6.11: Conductivités électriques des films de ZnO:Co en échelle logarithmique en fonction de la durée du recuit.

La Figure 6.11 montre l'évolution de la valeur de la conductivité électrique des films en fonction de t_{recuit} . La conductivité électrique a une valeur minimale de $1,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le film non recuit et celui ayant été recuit pendant 5 s. Elle atteint sa valeur maximale ($0,7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à $t_{recuit} = 30$ s. Au temps de recuit t_{recuit} de 300 s, elle est de $0,48 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. En synthèse, le traitement thermique améliore la conductivité des films s'expliquant par une meilleure qualité cristalline de la matrice et une taille moyenne des grains plus élevée que celle du film non recuit. Le cas du recuit pendant 5 s interpelle car il possède des tailles de grains importantes alors que la conductivité électrique est médiocre. Par contre, ces résultats de conductivité sont

en accord avec les évolutions du coefficient d'absorption qui ont montré des densités d'états électroniques plus importantes pour les 3 dernières valeurs de t_{recuit} .

6.6 Conclusion

De par la complexité du système ZnO:Eu, nous avons eu l'idée de changer ce dopant par le cobalt dans le but d'obtenir une luminescence rouge. Nous avons recuit les films de ZnO:Co (dopage à 1 at%) par un traitement RTA à 973 K durant 5, 30, 60 et 300 s. Ce recuit n'opère visiblement pas de diffusion importante du dopant même pour $t_{recuit} = 300$ s. Ceci est la preuve que le cobalt n'a aucune difficulté à s'insérer dans la matrice de ZnO. L'insertion du cobalt dans le ZnO n'altère pas la structure de celle-ci qui présente des tailles moyennes des grains très supérieures à celles obtenues pour l'euporium. Toutefois, la taille moyenne des grains diminue pour des temps de recuit au delà de 5 s se traduisant par davantage de défauts étendus. Cela entraîne l'augmentation de l'énergie d'Urbach aussi que la diminution de l'intensité du pic de PLE situé à 448 nm. De plus, l'émission de PL à 660 nm a été obtenue pour une excitation non résonnante avec le dopant. C'est le signe qu'il existe un transfert d'énergie de la matrice vers le dopant. Enfin, le recuit améliore la conductivité électrique malgré la formation de défauts révélée par l'énergie d'Urbach. La nature exacte de ces défauts est encore méconnue. Nous pouvons seulement dire qu'au vu de la baisse de la taille moyenne des grains, la densité des joints de grains croît. Il est également possible que des défauts ponctuels de type substitutionnel et/ou interstitiel soient présents. Des mesures de type EXAFS pourraient être réalisées pour éclaircir ce point. Nous faisons malheureusement encore le constat que la luminescence maximale est obtenue pour des conditions ne favorisant pas la conductivité électrique ($t_{recuit} = 5$ s).

Bibliographie

- [1] K. Samanta, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, *Optical properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) substrates*, Applied Physics Letters **87** (2005) (10), p. 101903

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons développé des films susceptibles d'être utilisés pour un nouveau type de diode électroluminescente monolithique à émission blanche à base de films de ZnO dopé terres rares. Les contributions respectives en couleurs rouge et verte sont apportées par l'euporium et le terbium. La combinaison de ces deux contributions nous permet d'obtenir la luminescence blanche désirée. La conception de ces films a été réalisée à l'aide d'une technique de dépôt largement employée dans l'industrie des couches minces : la pulvérisation cathodique.

En premier lieu, nous avons voulu déterminer la meilleure manière permettant de modifier le taux de dopage des films de ZnO dopé. Pour cela, nous avons modifié certains paramètres de dépôt tels que la densité de puissance, la température de substrat et la distance inter-électrodes. La densité de puissance permet avant tout de contrôler efficacement la cinétique mais aussi le taux de dopage. En effet, le taux de dopage croît avec la densité de puissance. Les films de ZnO:Eu de plus en plus dopé voient leurs structures cristallines se détériorer progressivement entraînant la diminution de la taille moyenne des grains et une augmentation du volume de la maille de ZnO. A la différence de la densité de puissance, la température de substrat ne déstructure pas la maille de ZnO même si le dopage augmente. Au contraire, elle atténue la présence des défauts présents dans le film ce qui se confirme par exemple, avec l'élévation de la taille moyenne des grains. Cependant, une température de substrat trop élevée provoque un phénomène de diffusion du dopant vers l'interface film/substrat. Cette diffusion est observée pour des températures de substrat de 573 et 673 K. Enfin, la distance inter-électrodes a été modifiée suivant deux conditions de dépôt qui nous donnent des films ayant une haute et basse qualité cristalline. Ici, le taux de dopage varie considérablement mais de manière non linéaire avec la distance. De plus, nous avons montré un excès d'oxygène avec l'ajout d'euporium. Toutefois, une teneur trop importante en euporium entraîne la déstructuration rendant la matrice de ZnO amorphe.

Finalement, ces résultats montrent que modifier la température de substrat permet à la fois d'obtenir un film de bonne qualité cristalline mais aussi de contrôler efficacement le taux de dopage. C'est donc à partir de ces films que des mesures de photoluminescence et de conductivités électriques ont été effectuées.

Les mesures de photoluminescence sur les films de ZnO:Eu montrent que l'euporium est optiquement actif. En utilisant le formalisme de Judd-Ofelt, nous avons démontré que l'efficacité de luminescence est plus importante pour les films déposés à des faibles températures de substrat. A propos de la conductivité électrique des films, elle est plus élevée pour les films

déposés à des fortes températures de substrat. Ces conditions antagonistes favorisent soit les propriétés optiques, soit les propriétés électriques mettant en doute la pertinence de ces films pour l'électroluminescence.

Nous avons donc réfléchi à une solution permettant d'obtenir des films à la fois conducteurs mais tout autant luminescents. Nous avons alors tenté des traitements thermiques *ex situ* à diverses températures. Sur les films non recuits et hautement recuits (T_S et T_A élevés), nous observons que l'euporium est à la fois divalent et trivalent. La présence de l'euporium divalent est stable sur toute l'épaisseur des films ce qui n'est pas le cas de l'euporium trivalent. En effet, nous observons que la diffusion du dopant euporium vers le bas du film est essentiellement trivalente suite au recuit à une haute température de recuit. Nous pouvons ajouter que le dopage affecte la structure qui tend à se déformer. Cette déformation est atténuée par le recuit qui entraîne une augmentation de la taille moyenne des grains et une diminution du paramètre de maille c . Cette relaxation est sans doute liée à la diffusion du dopant vers l'interface film/substrat. Le recuit induit aussi une amélioration de la texturation du film suivant la direction [001] du ZnO. La réorganisation de la maille est confirmée par les mesures optiques comme par exemple la diminution du gap optique et de l'énergie d'Urbach. Ceci montre que les films recuits présentent moins de défauts que les non recuits. Les luminescences de la terre rare (trivalente et divalente) ainsi que celle de la matrice ont été observées. La luminescence de l'euporium trivalent résulte en partie, d'un transfert d'énergie entre la matrice et la terre rare. De plus, la conductivité des films est optimale pour des recuits à haute température.

L'ajout de terbium dans les films de ZnO:Eu est une solution possible permettant d'améliorer la luminescence de l'euporium mais aussi de cumuler la contribution rouge de l'euporium avec la contribution verte du terbium. Avec l'insertion du terbium dans la matrice de ZnO, l'émission de l'euporium peut être augmentée par un transfert d'énergie entre les terres rares. Notre volonté fût d'adapter ce mécanisme sur les films de ZnO:Eu,Tb recuits *ex situ* à haute température (supérieure à 973 K) par les méthodes CTA (recuit classique) et RTA (recuit rapide). Par des mesures RBS et XPS, nous avons pu déterminer les teneurs en euporium et terbium. Les dopants, pour des recuits à faible température, sont répartis de manière homogène dans tout le film. Cette homogénéité se dégrade pour des températures de recuit supérieures à 1173 K. Sur un plan structural, les films recuits à des températures supérieures à 1173 K montrent la formation d'oxyde de terres rares et de la willémite à la base du film. Cette phase est essentiellement propice à l'euporium divalent. La willémite est issue de la réaction entre le substrat de silicium et le film de ZnO. Ces conditions sont trop extrêmes car elles abiment le film et la tenue mécanique se détériore. Du point de vue des propriétés optiques, les deux terres rares sont optiquement

actives sous certaines conditions (température de recuit supérieure à 1173 K). Aussi, un mécanisme de transfert d'énergie a bien été mis à jour entre le terbium et l'euporium dans la matrice de ZnO. Ce transfert d'énergie permet d'augmenter l'efficacité de luminescence dans des films hautement cristallisés. Concernant la conductivité électrique des films de ZnO:Eu,Tb, celles-ci sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées auparavant pour les films de ZnO:Eu.

Les conditions contraignantes permettant d'obtenir une luminescence des terres rares et en particulier de l'euporium nous ont amenés à imaginer l'utilisation d'un autre dopant comme le cobalt. Le cobalt possède de nombreux avantages qui limitent la déformation de la matrice de ZnO, la diffusion du dopant etc. . . L'insertion du cobalt à 1 at% se fait aisément. Les films possèdent toujours une croissante colonnaire orientée préférentiellement suivant la direction [001] du ZnO. Suite à des recuits rapides à 973 K, le film de ZnO:Co présente la formation de défauts étendus liés à la diminution de la taille des grains. D'un point de vue optique, l'ajout de cobalt a pour conséquence de faire baisser les valeurs du gap optique et de l'énergie d'Urbach sur des temps de recuit très courts. Pour des temps plus «longs», ces valeurs augmentent prouvant que la densité de défauts croît. Nous ajoutons que le cobalt est optiquement actif dans la matrice de ZnO. Cependant, l'efficacité de luminescence est perturbée par les défauts qui se forment durant le recuit. Les temps de recuits «longs» entraînent la diminution de l'intensité lumineuse émise par la matrice et par le cobalt. Ceci n'est possible que si la symétrie du site sur lequel le dopant est placé est convenable (symétrie tétraédrique). La présence de ces défautsrompt la symétrie du site où se situe le cobalt. Par conséquent, les règles de sélection changent à leur tour, ne permettant pas la luminescence du métal de transition. Ceci dit, la conductivité électrique des films de ZnO:Co est augmentée avec le temps de recuit. Ce résultat semble paradoxal avec l'augmentation de la densité de défauts mise en évidence par les paramètres optiques.

Une des pistes d'amélioration des propriétés électriques tout en conservant la luminescence serait d'ajouter en plus des phosphores, un élément qui jouera le rôle de dopage de type *n* du semiconducteur ZnO. Ces nouveaux dopants peuvent être l'aluminium, le lithium, les halogènes etc. . . L'aluminium est un métal déjà employé dans les contacts électriques des cellules photovoltaïques. Concernant la luminescence des terres rares, une étude récente menée au sein du laboratoire a démontré qu'un film de très faible épaisseur (50 nm) favorise de manière significative la luminescence. Ces faibles épaisseurs entraînent des contraintes qui influencent la symétrie des sites et améliorent la luminescence des dopants. Il est possible que nous puissions cumuler ces effets de contraintes par une hétérostructure de type multicouche comportant chaque composante de couleurs (verte et rouge). Suite aux recuits des films de ZnO:Co, nous

nous sommes aperçus que le film présente des défauts dont la densité augmente avec le temps de recuit. Ces défauts sont pour la plupart des défauts étendus mais ceci n'explique pas complètement la diminution de la luminescence du cobalt. Il est possible que des défauts ponctuels soient aussi responsables de cette perte de luminescence. Le type de défauts présents dans la structure ou même la position du cobalt dans la matrice sont pour l'instant, méconnus. La seule certitude est qu'une partie se trouve en substitution au zinc. Pour lever ces inconnues, des mesures EXAFS pourraient être effectuées pour mieux cerner la nature de ces défauts ponctuels. Enfin, actuellement, des expériences d'électroluminescences sont menées sur des films de ZnO dopé europium, terbium et codopé europium/terbium. Nous attendons impatiemment ces résultats afin de savoir si les films de ZnO dopé terres rares sont potentiellement exploitables pour des dispositifs électroluminescents.

Liste des Figures

1.1	Nombre d'articles publiés sur le ZnO depuis les années 1950 par l'éditeur Elsevier jusqu'en 2014.	8
1.2	Structure du ZnO en symétrie cubique faces centrées.	9
1.3	Structure de type «blende» du ZnO.	10
1.4	Structure de type «wurtzite» du ZnO.	10
1.5	Structure de bande du ZnO tenant compte du champ cristallin et du couplage spin-orbite.	13
1.6	Représentation du mouvement de vibration du cristal suivant la symétrie A_1 donné par la théorie des groupes.	14
1.7	Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV.	14
1.8	Indices de réfraction et coefficients d'absorption du ZnO en fonction de l'énergie du photon d'après les résultats de Yoshikawa <i>et al</i> [23].	15
1.9	Levée de dégénérescence de niveaux d'énergie tenant compte des diverses perturbations de l'hamiltonien H_{tot}	20
1.10	Diagramme d'énergie des niveaux de l'ion Eu^{3+} dont les transitions radiatives sont indiquées par les flèches.	21
1.11	Spectre XPS pour les photoélectrons émis à partir de la sous-couche 3d. Réimprimée avec la permission de Armelao <i>et al.</i> J. Phys. Chem. C., 112, 4049–4054 (2008). Copyright 2008 American Chemical Society [55].	25
1.12	Détermination par extrapolation linéaire, du gap optique à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk.	27
1.13	Evolution du gap optique en fonction de la taille moyenne des nanocristaux. Réimprimé avec la permission de Wang <i>et al.</i> J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (9), pp 4099–4104. Copyright 2006 American Chemical Society [73].	28
1.14	Illustration de l'énergie d'Urbach en fonction de la densité d'états présents dans la bande interdite et sur son influence sur le seuil d'absorption E_S	28
1.15	Spectre de PLE à la longueur d'onde d'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) [79].	31
1.16	Illustration du mécanisme de transfert d'énergie de la matrice de ZnO vers l'euprotium via les défauts de la matrice.	32

1.17 Diagramme énergétique de l'ion Tb^{3+} avec les différentes transitions possibles (indiquées par des flèches).	35
1.18 illustration du mécanisme de transfert d'énergie entre l'ion Tb^{3+} et l'ion Eu^{3+} . . .	36
1.19 Niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} tenant compte du champ cristallin. Les nombres apposés à coté des niveaux d'énergie correspondent aux longueurs d'onde des photons permettant l'excitation d'un photon du niveau fondamental vers les dits niveaux.	38
1.20 (a) Spectre de PLE à 582 nm d'émission, (b) Spectre de PL à λ_{exc} : 371 nm, (c) Spectre de PL à λ_{exc} : 375 nm, (d) Spectre de PLE d'émission à 616 nm, (e) Spectre de PL à λ_{exc} : 393 nm, (f) Spectre d'électroluminescence à une tension de 300 V et à une fréquence de 1000 Hz. Réimprimé de « <i>PL and EL characterizations of ZnO :Eu³⁺, Li⁺ films derived by sol-gel process</i> », <i>Journal of Luminescence</i> , 128 , D. Xue, J. Zhang, C. Yang, T. Wang, avec l'autorisation d'Elsevier [121].	42
2.1 Schéma du dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence.	56
2.2 Vue de dessus d'une cible d'oxyde de zinc (blanc) sur laquelle sont disposées en cercle, des pastilles d'oxyde d'euporium (beige foncé).	61
2.3 Schéma montrant la réorganisation de la structure électronique conduisant à l'émission de rayons X avec la nomenclature associée.	64
2.4 Schéma représentant le phénomène de rétrodiffusion d'une particule α par un noyau cible.	65
2.5 Exemple d'un spectre RBS d'un échantillon de ZnO dopé à l'euporium.	66
2.6 Schéma de montage du dispositif XPS.	67
2.7 Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.	68
2.8 Coupe schématique montrant la structure d'un MET avec la position du plan focal du mode diffraction et du plan image du mode image.	70
2.9 Images en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un film de ZnO déposé sur un substrat de silicium.	70
2.10 (a) Image en haute résolution d'un film de ZnO :Eu au niveau de l'interface film/substrat. (b) La transformée de Fourier de la zone délimitée en pointillés blanc sur l'image.	72
2.11 Schéma d'un dispositif de microscopie à force atomique.	73
2.12 Schéma du montage d'un système d'ellipsométrie spectroscopique.	74
2.13 Exemple de mesure ellipsométrique où les points rouges (I_s) et bleus (I_p) sont les données expérimentales et les traits continus représentent la simulation.	78

2.14 Schéma du dispositif de PL-PLE.	79
2.15 Illustration de la loi de Beer-Lambert à travers un film absorbant la lumière incidente.	81
2.16 Illustration des différents parcours que peut prendre la luminescence émise par un élément dx du film : phénomène d'absorption de la luminescence émise (parcours (1) et (2)) suivant un angle θ et de réflexion totale (parcours (3)) de la luminescence suivant un angle θ_{lim} avec la normale au film-substrat.	81
2.17 Exemple de rendement $\eta(\lambda_{exc}, \lambda_{em})$ pour différentes épaisseurs d'un film de ZnO :Eu.	83
2.18 Montage de mesure de la conductivité par la méthode des quatre pointes pour un film mince.	84
2.19 Caractéristique électrique $I(V)$ pour un film de ZnO.	84
3.1 Cinétiques de dépôt pour chaque valeur de DP_{RF}	89
3.2 Évolution du taux d'euporium en fonction de la densité de puissance par EDX.	90
3.3 Courbes de dispersions de l'indice de réfraction (a) et du coefficient d'absorption (b) en fonction de l'énergie pour chaque taux de dopage en europium. La référence du ZnO massif est indiquée en trait plein.	91
3.4 Évolution de l'énergie d'Urbach en fonction du taux de dopage.	92
3.5 Évolution du gap optique calculé par le tracé de $Tauc$ en fonction du taux de dopage en europium.	93
3.6 Diagrammes de diffraction des rayons X en symétrie $\theta-2\theta$ (a) et en symétrie $\omega-2\theta$ (b) pour chaque taux de dopage.	95
3.7 Diagrammes de diffraction agrandis sur le pic (002) du ZnO en symétrie $\theta-2\theta$ pour chaque taux de dopage.	96
3.8 Évolution des paramètres a (■) et c (□) par rapport aux paramètres de maille a (.....) et c (—) du ZnO massif en fonction du taux de dopage (a) et de la cinétique de dépôt (b).	97
3.9 Évolution du volume de la maille de ZnO (■) et du paramètre u (□) par rapport au ZnO massif (— pour le volume de la maille et pour le paramètre u respectivement) en fonction du taux de dopage en europium et de la cinétique de dépôt.	97
3.10 Évolution de la taille moyenne des grains pour les films de ZnO :Eu en fonction du taux de dopage ainsi que de la cinétique de dépôt.	98

3.11 Images en champ clair (a,b) et champ noir (c,d) des films de ZnO :Eu pour les densités de puissances de 1,30 (a,c) et 1,94 W·cm ⁻² (b,d) pour un grandissement de 20 000.	100
3.12 Distribution de la largeur des nanocristallites colonnaires mesurée à partir des images MET.	101
3.13 Clichés de diffraction électronique des films de ZnO avec en italique les indexations des réflexions correspondant à la diffraction des électrons par le substrat de silicium et en écriture droite, les indexations des réflexions provenant du ZnO :Eu.	101
3.14 Images MEHR de l'interface film/substrat pour les deux valeurs de densité de puissance (1,30 et 1.94 W·cm ⁻²).	102
3.15 Topographie des films de ZnO :Eu en trois dimensions en fonction de la densité de puissance.	103
3.16 Rugosité de surface en fonction du taux de dopage et de la cinétique de dépôt.	104
3.17 Modélisation représentant un film avec sa structure colonnaire ainsi que sa rugosité de surface.	104
3.18 Variation de la cinétique de dépôt en fonction de la température de substrat sous une DP_{RF} de 1,30 W·cm ⁻²	106
3.19 Spectres RBS obtenus pour les films de ZnO :Eu déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.	107
3.20 Taux de dopage moyen des films de ZnO :Eu pour les différentes températures de substrat.	108
3.21 Profils du taux de dopage en europium obtenus pour les films de ZnO :Eu déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.	108
3.22 Dispersions de l'indice de réfraction (a) et du coefficient d'absorption (b) en fonction de l'énergie et pour les différents taux de dopage (obtenus pour les différentes valeurs de T_S).	109
3.23 Gaps optiques obtenus par le tracé de Tauc (a) et énergie d'Urbach (b) en fonction du taux de dopage (carré noir plein et trait plein) et de la cinétique dépôt (carré noir vide et trait en pointillés).	110
3.24 Diagrammes de diffraction pour le pic (002) des films de ZnO :Eu déposés à différentes températures de substrat. La ligne verticale en pointillés représente la position du pic de diffraction pour le ZnO massif.	111
3.25 Image MET en champ sombre (a) et cliché de diffraction correspondant (b) pour un film de ZnO :Eu élaboré à $T_S = 373$ K.	112

3.26 Évolution de la cinétique de dépôt avec la distance inter-électrodes pour les deux conditions de cristallinité (<i>BC</i> : carré noir plein et <i>HC</i> : carré rouge vide).	114
3.27 Exemples de spectres RBS obtenus pour des films déposés à une distance de 62 mm pour les deux conditions <i>BC</i> (a) et <i>HC</i> (b).	115
3.28 Taux de dopage moyens en europium des films <i>BC</i> et <i>HC</i> pour différentes distances inter-électrodes.	116
3.29 Évolution du rapport [O]/[Zn] en fonction du taux de dopage en europium pour les deux conditions <i>BC</i> (carrés noirs pleins) et <i>HC</i> (carrés noirs vides).	117
3.30 Évolutions des pourcentages atomiques du zinc (a), de l'oxygène (b) et de l'euporium (c) en fonction de la distance par rapport à l'interface exprimée en atomes par unité de surface.	119
3.31 Dispersions en énergie de l'indice de réfraction (a,b) et du coefficient d'absorption (c,d) en fonctions des différents taux de dopage et pour deux conditions <i>BC</i> et <i>HC</i>	120
3.32 Évolution du gap de T_{auc} en fonction du taux de dopage en europium.	121
3.33 Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie d'incidence rasante (a) et en géométrie Bragg-Brentano (b) en fonction du taux de dopage et pour les films <i>BC</i> et <i>HC</i>	122
3.34 Images de microscopie électronique en transmission en champ clair (a) et champ sombre (b) pour le film le plus fortement dopé (9,22 at%).	123
3.35 Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (a) et un cliché de diffraction électronique (b) au niveau de l'interface avec les tâches de diffraction du silicium (italique) et les tâches correspondant au ZnO (normal).	124
4.1 Spectres de photoluminescence pour les longueurs d'onde d'excitation de 270 nm (trait plein) et de 360 nm (trait pointillé) pour chaque température de substrat.	130
4.2 Intensité de luminescence pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pour les deux longueurs d'onde d'excitation (270 et 360 nm) en fonction de la concentration en europium dans le film.	134
4.3 Spectres de photoluminescence d'excitation pour l'émission située à 615 nm pour chaque température de substrat.	136
4.4 Caractéristiques courant-tension $I(V)$ pour les films déposés avec des températures de substrat allant de 373 à 673 K.	138
4.5 Valeurs en échelle logarithmique de la conductivité électrique pour les films non recuits et déposés aux différentes températures de substrat.	139

4.6	Profils RBS montrant la répartition du dopant dans les films de ZnO :Euen fonction de la température de substrat durant le dépôt et pour deux températures de recuit.	141
4.7	Exemples de spectres XPS expérimentaux, déconvolués en haute résolution et obtenus pour les orbitales 2p _{3/2} du zinc (a,b), 1s de l'oxygène (c,d) et 3d de l'euporium (e) pour le film élaboré dont l'un à T _S = 373 K/T _A = NR et l'autre à T _S = 673 K/T _A = 1073 K	142
4.8	Comparaison entre les profils du dopant au sein du film par la technique XPS (trait plein) et par la technique RBS (trait discontinu).	144
4.9	Répartition du dopant pour les deux valences : divalent (trait pointillé) et trivalent (trait continu) dans le cas des échantillons (carré noir plein) T _S = 373 K et T _A = NR et (carré noir vide) T _S = 673 K et T _A = 1073 K.	145
4.10	Rapport des concentrations en Eu ³⁺ et Eu ²⁺ pour les films T _S = 373 K et non recuit et T _S = 673 K et recuit à T _A = 1073 K en fonction du taux de dopage.	146
4.11	Diagrammes de diffraction des rayons X centrés sur le pic (002) correspondant à la matrice de ZnO pour différentes températures de traitements thermiques <i>ex situ</i> (573, 873 et 1073 K) et pour chaque valeur de température de substrat.	148
4.12	Cartographie présentant le paramètre de maille c calculé à partir du pic (002) du ZnO. En pointillés, la valeur du paramètre de maille c pour le ZnO massif (0,521 nm).	148
4.13	Cartographie indiquant la largeur moyenne des colonnes composant le cristal de ZnO :Euen fonction de T _S et de T _A	149
4.14	(a) Image de microscopie électronique en haute résolution et (b) cliché de diffraction électronique du film déposé et recuit à T _S = 373/T _A = NR.	150
4.15	(a) Image de microscopie électronique en haute résolution et (b) cliché de diffraction électronique du film déposé et recuit à T _S = 673/T _A = 1073 K.	151
4.16	Cartographie présentant la valeur du gap optique (en eV) des films de ZnO :Euen fonction de T _S et T _A . La valeur du gap du ZnO massif est représentée par la ligne en pointillés.	152
4.17	Cartographie présentant la valeur de l'énergie d'Urbach (en meV) des films de ZnO :Euen fonction de T _S et T _A . La valeur du ZnO massif n'est pas visible mais elle est estimée à 60 meV.	153

4.18 Spectres de photoluminescence obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).	154
4.19 Spectres de photoluminescence dans le domaine du visible correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} (longueur d'onde d'excitation : 270 nm) pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).	155
4.20 Cartographie des intensités de photoluminescence intégrées pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ en fonction de T_S et de T_A .	156
4.21 Spectres de photoluminescence obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à 573 (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).	157
4.22 Spectres de photoluminescence avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm dans le domaine du visible correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à $T_A = 573$ (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).	158
4.23 Spectres de photoluminescence d'excitation en échelle logarithmique pour l'intensité avec une longueur d'onde d'émission de 615 nm correspondant à l'émission principale de l'ion Eu^{3+} pour les films déposés avec $T_S = 373, 473, 573$ et 673 K non recuits (trait plein) et recuits à $T_A = 573$ (tirets), 773 (pointillés) et 1073 K (tiret-point).	159
4.24 Cartographie des valeurs de conductivité électrique des films de $\text{ZnO}:\text{Eu}$ en échelle logarithmique par la méthode des « quatre pointes » en fonction de T_S et de T_A .	161
5.1 Spectres RBS des films déposés avec les deux densités de puissance et recuits par la méthode CTA à 973 (noir et bleu) et à 1173 K (rouge et vert).	167
5.2 Simulation des profils de répartition des dopants (europium + terbium) en fonction de la densité de puissance ainsi qu'avec la température lors du recuit CTA.	168
5.3 Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 2p du zinc suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert), pour les températures de 973 et 1373 K et pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).	169

5.4	Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 1s de l'oxygène suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert), pour les températures de 973 et 1373 K et pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).	170
5.5	Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 3d du terbium suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert) et pour les températures de 973 et 1373 K, pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).	172
5.6	Spectres XPS pour les photoélectrons issus de l'orbitale 3d de l'euporium suite aux deux types de recuit (CTA en noir et rouge et RTA en bleu et vert) et pour les températures de 973 et 1373 K, pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)).	173
5.7	Diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux valeurs extrêmes de DP_{RF} et recuits par la méthode CTA à 973, 1173 et 1373 K. Les pics ont été indexés suivant la nature du cristal diffractant : (1) willémitte, (2) ZnO, (3) Eu_2O_3 , (4) Tb_2O_3 , (5) ZnSiO_3 , (6) EuO et (7) Tb. Les diagrammes ont été normalisés à l'épaisseur.	175
5.8	Diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux valeurs extrêmes de DP_{RF} et recuits par la méthode RTA à 973, 1173 et 1373 K. Les pics ont été indexés suivant la nature du cristal diffractant : (1) willémitte, (2) ZnO, (3) Eu_2O_3 , (4) Tb_2O_3 , (5) ZnSiO_3 , (6) EuO et (7) Tb. Les diagrammes ont été normalisés à l'épaisseur.	176
5.9	(a) Image en champ clair du film de ZnO :Eu,Tbreuit à 1173 K par RTA. (b) Image MEHR de l'interface entre la couche de diffusion et la partie du film de ZnO :Eu,Tbqui n'a pas réagi avec le substrat.	178
5.10	(a) Image en champ clair du film de ZnO :Eu,Tbreuit à 1373 K par CTA. (b) Image MEHR de l'interface entre la couche de diffusion et la partie du film de ZnO :Eu,Tbqui n'a pas réagi.	179
5.11	(a) Image en microscopie électronique haute résolution d'un grain de willémitte d'un film de ZnO :Eu,Tbreuit par CTA à 1373 K et (b) la transformée de Fourier de la zone délimitée par le cadre en pointillés.	180
5.12	Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance $0,97$ (a) et (b) $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuits par un traitement CTA à différentes températures.	181

5.13 Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuits par un traitement RTA à différentes températures.	182
5.14 Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuits par un traitement CTA à différentes températures.	183
5.15 Spectres de photoluminescence pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et (b) $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et recuits par un traitement RTA à différentes températures.	183
5.16 Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 545 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement CTA à différentes températures.	184
5.17 Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 545 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement RTA à différentes températures.	185
5.18 Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement CTA à différentes températures.	186
5.19 Spectres de photoluminescence d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm pour les échantillons déposés avec les deux densités de puissance 0,97 (a) et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) et recuits par un traitement RTA à différentes températures.	186
5.20 Schéma montrant le mécanisme de transfert entre le terbium et l'euprium.	187
5.21 Conductivités électriques des films de $\text{ZnO}:\text{Eu,Tb}$ en fonction de la température de recuit pour les deux valeurs de DP_{RF} et les deux types de recuit (CTA et RTA).	188
6.1 Spectres RBS pour un film de $\text{ZnO}:\text{Conon}$ recuit (noir) et un film recuit à 973 K durant 300 s (rouge).	192
6.2 Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons non recuits et recuits à 973 K par RTA durant les périodes t_{recuit} de 5, 30, 60 et 300 s.	193

6.3	Paramètres de maille c et tailles moyennes des grains à partir de la largeur à mi-hauteur calculés à partir de la position du pic (002) du ZnO en fonction de t_{recuit} .	194
6.4	Images en mode champ sombre des films de ZnO :Conon recuit (a) et recuit à 973 K durant 300 s (b).	195
6.5	Images de microscopie électronique en transmission haute résolution représentant l'interface des films de ZnO :Conon recuit (a) et recuit à 973 K par RTA durant 300 s (b).	196
6.6	Clichés de diffraction électronique correspondant aux films non recuit (a) et recuit à 973 K durant 300 s (b). Les tâches indiquées en italique proviennent du substrat de silicium et en texte normal, de la matrice de ZnO.	196
6.7	Indices de réfraction (a) et coefficients d'absorption (b) des films de ZnO :Conon recuit et recuit à 973 K durant 5, 30, 60 et 300 s.	197
6.8	Évolutions du gap optique (noir) et de l'énergie d'Urbach (rouge) avec la durée de recuit à 973 K.	198
6.9	Spectres de photoluminescence (échelle logarithmique) obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm pour tous les films (non recuit et recuits avec différentes valeurs de t_{recuit}).	199
6.10	Spectres de photoluminescence d'excitation (échelle logarithmique) obtenus à une longueur d'onde d'émission de 660 nm pour tous les films (non recuit et recuits pour différentes valeurs de t_{recuit}).	201
6.11	Conductivités électriques des films de ZnO :Co en échelle logarithmique en fonction de la durée du recuit.	202

Liste des Tableaux

1.1	Rayons ioniques des ions Zn^{2+} et O^{2-} en fonction de la coordinence.	11
1.2	Constantes diélectriques (nombres sans dimension) pour du ZnO massif et sous forme de film.	15
1.3	Masses effectives des porteurs de charge du ZnO suivant les deux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] du ZnO.	18
1.4	Règles de sélection pour des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques pour les niveaux issus du couplage L-S	22
1.5	Évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de dopage en europium.	26
1.6	Niveaux d'énergie pour la configuration $4f^7$ de l'euporium divalent. Les niveaux conduisant à la luminescence sont indiqués en gras.	29
2.1	Exemples pour chaque grand type de méthode de dépôt.	55
2.2	Nombres de pastilles d'oxydes déposées sur la cible pour le obtenir le dopage désiré.	60
2.3	Indexation du nombre de couches par lettre grecque.	63
3.1	Valeurs des distances entre les plans (hkl), des paramètres de maille a et c ainsi que du volume de la maille de ZnO :Eu pour les deux valeurs de DP_{RF}	102
3.2	Pourcentages atomiques des éléments présents dans les films de ZnO :Eu pour chaque température de substrat.	108
3.3	Récapitulatif des taux atomiques moyens des éléments présents dans les films BC et HC en fonction de la distance inter-électrodes (DIE).	116
4.1	Constantes d'Einstein et coefficients de Judd-Ofelt pour les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ et pour chaque longueur d'onde d'excitation le tout en fonction du taux de dopage.	133
4.2	Positions et rapports d'intensités intégrées pour chaque nature de liaison.	143
5.1	Tableau récapitulatif des taux atomiques moyens pour chaque élément présent dans le film pour les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$).	166
5.2	Taux de dopage en europium et en terbium pour les films déposés avec les deux densités de puissance ($0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1,94 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$).	169

5.3 Intensités relatives et positions des pics XPS obtenues par simulation des pics avec des gaussiennes.	171
--	-----

Production scientifique

Publications dans des revues internationales

- C. Davesne, A. Ziani, C. Labbé, P. Marie, C. Frilay, X. Portier, Energy transfer mechanism between terbium and europium ions in zinc oxide and zinc silicates thin films, *Thin Solid Films*. 553 (2014) 33–37. doi :10.1016/j.tsf.2013.11.122.
- A. Ziani, C. Davesne, C. Labbé, J. Cardin, P. Marie, C. Frilay, et al., Annealing effects on the photoluminescence of terbium doped zinc oxide films, *Thin Solid Films*. 553 (2014) 52–57. doi :10.1016/j.tsf.2013.11.123.
- A. Ziani, A. Tempez, C. Frilay, C. Davesne, C. Labbé, P. Marie, et al., Concentration determination and activation of rare earth dopants in zinc oxide thin films, *Phys. Status Solidi C*. 11 (2014) 1497–1500. doi :10.1002/pssc.201300636.
- L. Mancini, N. Amirifar, D. Shinde, I. Blum, M. Gilbert, A. Vella, et al., Composition of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Nanostructures Measured by Atom Probe Tomography and Its Dependence on the Surface Electric Field, *J. Phys. Chem. C*. (2014). doi :10.1021/jp5071264.

Communications

- "Rare earth doped zinc oxide thin films for optoelectronic applications", C. Davesne, A. Ziani, J. Cardin, C. Labbé, P. Marie, C. Frilay, P. Voivenel, L. Méchin, X. Portier, Colloque ZnO (le 5 et 6 juin 2012), PARIS (POSTER).
- "Rare earth doped Zinc oxide thin films for optoelectronic applications", C. Davesne, A. Ziani, J. Cardin, C. Labbé, P. Marie, C. Frilay, P. Voivenel, L. Méchin, X. Portier, European Workshop on nano Transparent Conductive Materials (le 14 et 15 juin 2012), GRENOBLE (POSTER).
- "Eu and Tb codoped zinc oxide thin films for optoelectronic applications ", C. Davesne, A. Ziani, Ph. Marie, C. Labbé, C. Frilay, J. Perrière, X. Portier, European Material Research Society eMRS (le 27 au 31 mai 2013), STRASBOURG (POSTER).
- A. Ziani, C. Davesne, C. Labbé, P. Marie, J. Cardin, C. Frilay, P. Voivenel, J. Perrière, and X. Portier, presented at the E-MRS, Symposium O (Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films IV), Spring Meeting, Strasbourg,

France, 2013 (Poster)

- C. Davesne, P. Marie, C. Labbé, C. Frilay, and X. Portier, in 5th International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 14) (Greece, 2014).

Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques

Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de nouvelles DEL monolithiques à émission blanche. Des films de ZnO dopé terre(s) rare(s) et métal de transition ont été élaborés par pulvérisation magnétron radiofréquence. Un choix judicieux des paramètres de dépôt nous ont permis de mieux comprendre l'influence des dopants sur la structure des films de ZnO:Eu ainsi que sur leurs propriétés de luminescence et électriques. Nous avons montré que l'euporium est optiquement actif et qu'un transfert d'énergie a lieu entre la matrice et la terre rare sous excitation optique. Malheureusement, les optimisations des propriétés optiques et électriques sont obtenues pour des conditions de dépôts antagonistes. Nous avons mené une tentative d'optimisation de ces deux propriétés par différents traitements thermiques. Ces derniers n'ont pas été fructueux mais ils ont mis en évidence une diffusion importante des ions Eu^{3+} vers le bas du film pour des températures de recuit de 1173 K, à la différence des ions Eu^{2+} dont la répartition reste homogène. Des corrélations entre les propriétés structurales et la luminescence des dopants ont pu être avancées. Un codopage Eu/Tb des films a permis d'observer les deux contributions rouge et verte des deux terres rares et de mettre en évidence le mécanisme de transfert d'énergie entre Eu et Tb dans le ZnO. Les faibles intensités de luminescence nous ont amenés à remplacer l'euporium par le cobalt. Même si le cobalt est optiquement actif à 660 nm, les films de ZnO:Co possèdent les mêmes inconvénients que ceux rencontrés précédemment à savoir qu'ils présentent une luminescence optimale lorsque la conductivité électrique est faible et inversement.

Mots clés : Oxyde de zinc ; Pulvérisation cathodique ; Couches minces ; Terres rares ; Cobalt ; Photoluminescence ; Transfert d'énergie ; Conduction électrique ;

Preparation and characterization of doped ZnO films for optoelectronic applications

Abstract :

This thesis is part of the development of new monolithic white LED emission. Rare earth(s) and transition metal doped ZnO films were prepared by RF magnetron sputtering. A judicious choice of deposition parameters has allowed us to a better understanding of the influence of dopants on the structure of ZnO:Eu films and their luminescence and electrical properties. We have shown that europium is optically active and that energy transfer occurs between the matrix and the rare earth under optical excitation. However, optimizations of the optical and electrical properties are obtained for antagonist deposit conditions. We have conducted an attempt to optimize these properties by different heat treatments. These were not successful but they have showed a diffusion of Eu^{3+} ions to the bottom of the film for annealing temperatures of 1173 K, unlike the Eu^{2+} ions whose distribution remained homogeneous. Correlations between the structural properties and the dopant luminescence have been possible. An Eu/Tb co-doping of ZnO allowed observing both red and green contributions of the rare earth elements and highlighting the energy transfer mechanism between Eu and Tb in ZnO. The weak intensities of luminescence led us to replace the europium by the cobalt. Although the cobalt ion is optically active at 660 nm in ZnO, ZnO:Co films have the same disadvantages as those encountered previously in that they have an optimum luminescence when the electrical conductivity is low and vice versa.

Mots clés : Zinc oxide; Sputtering; Thin layers; Rare earths; Cobalt; Photoluminescence; Energy transfert; Electrical conductivity;